

Darstellung und Reaktionen
von 1,3-Diphosphorinanen

Diplomarbeit
des Studienganges Chemie
Technische Universität
Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

von Michael Lorms
aus Goslar
1996/1997

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1996 bis Juni 1997 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig angefertigt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Fild für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, seine ständige Diskussionsbereitschaft und die stets großzügig zur Verfügung gestellten Sachmittel.

Herrn Prof. Dr. P. G. Jones und Herrn Dipl.-Chem. S. Jäger danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse.

Weiterhin danke ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Jones und Herrn Ingo Kurz für die freundliche Arbeitsatmosphäre und stete Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Themenstellung	1
2	Diskussion der Ergebnisse	3
	2.1 Untersuchungen zur Darstellung von 1,3-Diphosphorinanen.....	3
	2.1.1 Darstellung von 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan <u>1</u>	4
	2.1.2 Darstellung von 1,3-Di-tert-butyl-1,3-diphosphorinan <u>2</u>	7
	2.1.3 Darstellung von 1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorinan <u>3</u>	9
	2.1.4 Diskussion der ³¹ P-NMR Daten der synthetisierten methylenverbrückten Diphosphane und 1,3-Diphosphorinane.....	13
	2.2 Untersuchungen zur Borankomplexierung und Diastereomerentrennung	14
	2.3 Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von 1,3-Diphosphorinanen.....	16
	2.3.1 Umsetzung von cis- / trans-1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan <u>1</u> mit elementarem Schwefel und Wasserstoffperoxidlösung	16
	2.3.2 Umsetzung von 1,3-Di-tert-butyl-1,3-diphosphorinan <u>2</u> mit elementarem Schwefel und Wasserstoffperoxidlösung.....	18
	2.3.3 Diskussion der ³¹ P-NMR-Daten der synthetisierten Sulfide und Oxide.....	20
	2.4 Untersuchungen zum Komplexierungsverhalten von 1,3-Di-tert-butyl-1,3- diphosphorinan <u>2</u>.....	21
	2.4.1 Darstellung von Pentacarbonylmetall(0)-Derivaten des 1,3-Di-tert-butyl-1,3- diphosphorinan <u>2</u>	22
	2.4.2 Darstellung von Tetracarbonylmetall(0)-Derivaten des 1,3-Di-tert-butyl-1,3- diphosphorinan <u>2</u>	24
3	Zusammenfassung und Ausblick	29
4	Experimenteller Teil.....	30
	4.1 Allgemeine Betrachtungen	30
	4.1.1 Arbeitstechniken und Geräte	30
	4.1.2 Meßmethoden und Geräte.....	30
	4.1.3 Chemikalien	31
	4.1.4 Entsorgung.....	31
	4.2 Beschreibung der Versuche	32

4.2.1	Synthese von 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan <u>1</u>	32
4.2.2	Synthese von 1,3-Di-tert-butyl-1,3-Diphosphorinan <u>2</u>	33
4.2.3	Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorinan <u>3</u>	36
4.2.4	Versuche zur Borankomplexierung.....	38
4.2.5	Versuche zum Oxidationsverhalten von 1,3-Diphosphorinanen	40
4.2.6	Versuche zum Komplexierungsverhalten von cis-1,3-Di-tert-butyl-1,3- diphosphorinan <u>2</u>	42
5	Anhang	47
5.1	Liste der nummerierten Verbindungen	47
5.2	Liste der verwendeten Abkürzungen	48
5.3	Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerungen.....	50
5.4	Literaturverzeichnis.....	51

1 Einleitung und Themenstellung

Organo-Phosphorverbindungen haben in den letzten Jahrzehnten eine vielfältige Verwendung in den verschiedensten Bereichen der Chemie gefunden. Der größte Teil entfällt hierbei auf die Bereiche des Pflanzenschutzes, der Schädlingsbekämpfung und der organischen Synthesechemie. Weiterhin dienen Organo-Phosphorverbindungen als Weichmacher und Schaumregulatoren bei der Herstellung von Kunststoffen^[1], in der Komplexchemie verwendet man Phosphorderivate als Liganden für homogen arbeitende Metallkatalysatoren^[2].

In den meisten Fällen handelt es sich um acyclische Verbindungen des Phosphors. Organische Verbindungen mit Phosphoratomen als Bestandteil von Ringen sind bisher weniger untersucht worden. Zu den Phosphorheterocyclen zählen zum Beispiel die gesättigten Cyclohexan-Abkömmlinge mit zwei Phosphoratomen im Ring — die Diphosphorinane. Je nach Stellung der Phosphoratome im Ring unterscheidet man drei Konstitutionsisomere [(I), (II), (III)], wobei in dieser Arbeit nur auf Synthese und Reaktionen des Typs (II), den 1,3-Diphosphorinanen, eingegangen werden soll.

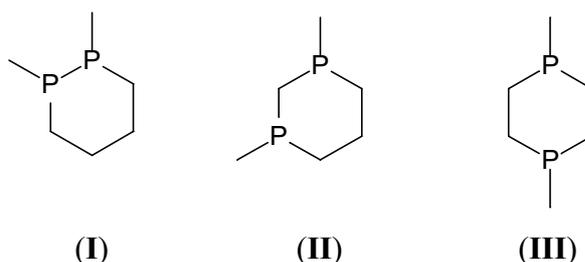
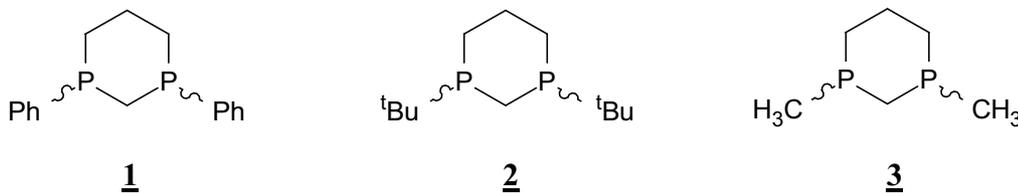


Abbildung 1: Konstitutionsisomere des Diphosphorinans

Das Auftreten des Phosphors in solchen Heterocyclen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen und Koordinationszahlen führt zu einer großen strukturellen Vielfalt der Verbindungen. Insbesondere wurde die NMR-Spektroskopie der magnetisch-aktiven Kerne ³¹P, ¹H und ¹³C verwendet, um Aussagen über die stereochemischen Aspekte der untersuchten Substanzen zu gewinnen^{[3], [4], [5]}.

Durch die Synthese des Methylenbis(dichlorphosphan) 1977 von NOVIKOVA et al.^[6] und FIELD et al.^[7] stand eine Ausgangsverbindung zur Verfügung, die den Einstieg in die Klasse der methylenverbrückten Diphosphane ermöglichte. Weitere Arbeiten von STELZER et al.^{[8], [9], [10]} über funktionalisierte methylenverbrückte Diphosphane R(X)P-CH₂-P(X)R (R = Alkyl, Aryl; X = H, Cl) führten zu geeigneten Synthone für den Aufbau von 1,3-Diphosphaheterocyclen.

Methylenverbrückte Diphosphane RHP-CH₂-PHR (R = Phenyl, *tert*-Butyl, Methyl), werden in dieser Arbeit als Synthone eingesetzt und die Ringschlußreaktion zu den substituierten 1,3-Diphosphorinanen **1**, **2** und **3** beschrieben. Es wird weiterhin untersucht, welchen Einfluß der phosphorgebundene organische Rest auf das Verhältnis des entstehenden Diastereomerenmischungs besitzt.



SCHMIDBAUR et al.^[4] gelang 1986 die Trennung des *cis*- und *trans*-1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinans mit Hilfe von Platin(II)-Salzen. KRAWIETZ^[11] untersuchte 1996 erfolgreich die Trennung von *cis*- und *trans*-5,1,3-Siladiphosphorinanen mit Hilfe von Borankomplexen. In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob die Methode der Diastereomertrennung durch Borankomplexe auf die bearbeiteten 1,3-Diphosphorinane **1**, **2** und **3** übertragbar ist.

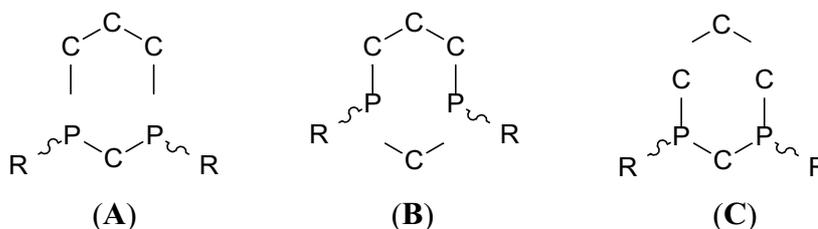
Weitere Untersuchungen befassen sich mit Reaktionen der $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphorinane zu den entsprechenden λ^4 - und λ^5 -1,3-Diphosphorinanen. Es werden die Borankomplexe, sowie die Oxide und Sulfide synthetisiert. Weiterhin wird untersucht, inwieweit sich Koordinationszahl und verwendeter Substituent auf die Ringstruktur des Diphosphorinans auswirken.

Das Komplexierungsverhalten des *cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinans wird im letzten Teil dieser Arbeit untersucht. Der Ligand wird ein- bzw. zweizählig an unterschiedliche Metallatome gebunden, um die Stereochemie des Ringsystems in Abhängigkeit vom Metallatom zu untersuchen. Hierzu werden die Elemente der 6. Nebengruppe Chrom, Molybdän und Wolfram in Form ihrer Carbonyle verwendet.

2 Diskussion der Ergebnisse

2.1 Untersuchungen zur Darstellung von 1,3-Diphosphorinanen

Die Darstellung von 1,3-Diphosphorinanen kann bei Verwendung von symmetrischen difunktionellen Synthone grundsätzlich nach drei Prinzipien erfolgen.



Die Synthesewege (A) und (B) verlaufen jeweils unter Knüpfung zweier Phosphor-Kohlenstoffbindungen, wohingegen nach Weg (C) die Knüpfung von zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen notwendig ist.

SCHMIDBAUR und SCHNATTERER^[4] beschreiben, daß doppelt lithiierte Methylenbis-(phenylphosphane) $\text{Ph}(\text{Li})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Li})\text{Ph}$ in Reaktionen mit halogenhaltigen Komponenten für die Herstellung von Fünf-, Sechs- und Siebenringen die besten präparativen Ergebnisse liefern. Daher wird in dieser Arbeit die Synthese der Ringsysteme **1**, **2** und **3** ausschließlich nach Syntheseweg (A) durchgeführt.

Nach HIETKAMP, SOMMER und STELZER^[8] können methylenverbrückte Diphosphane mit sperrigen Substituenten wie *tert*-Butyl- oder *iso*-Propylgruppen leicht aus dem Methylenbis(dichlorphosphan) **4** und der entsprechenden GRIGNARD-Verbindung synthetisiert werden. Bei Einhaltung der Stöchiometrie erhält man die zweifach substituierten Methylenbis(alkylchlorphosphane) $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})\text{R}$ ($\text{R} = \textit{tert}$ -Butyl, *iso*-Propyl) in guten Ausbeuten. Anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führt zum Methylenbis(alkylphosphan). Die Verbindung ${}^t\text{Bu}(\text{H})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{H}){}^t\text{Bu}$ läßt sich mit *n*-Butyllithium zweifach lithiieren und mit 1,3-Dichlorpropan nach Weg (A) zu **2** cyclisieren.

Die Einführung von Phenyl- oder Methylgruppen durch GRIGNARD-Reaktion führt zu destillativ nicht trennbaren Produktgemischen, die asymmetrisch- und symmetrisch substituierte Diphosphane enthalten. Die Darstellung der Phenyl- und Methylverbindungen $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) erfolgt daher auf anderem Wege.

2.1.1 Darstellung von 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan 1

Die Darstellung des 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinans 1 wurde nach folgendem Schema durchgeführt:

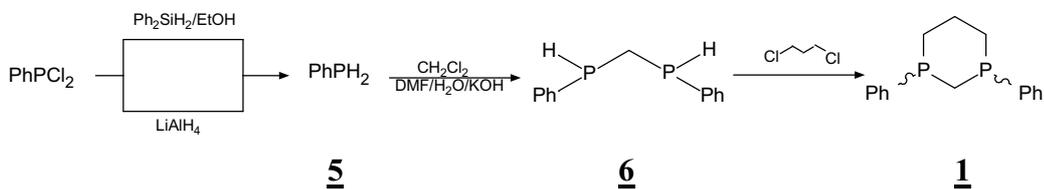
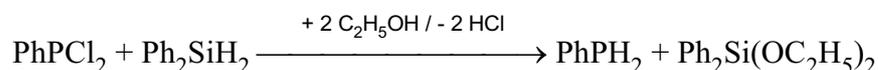


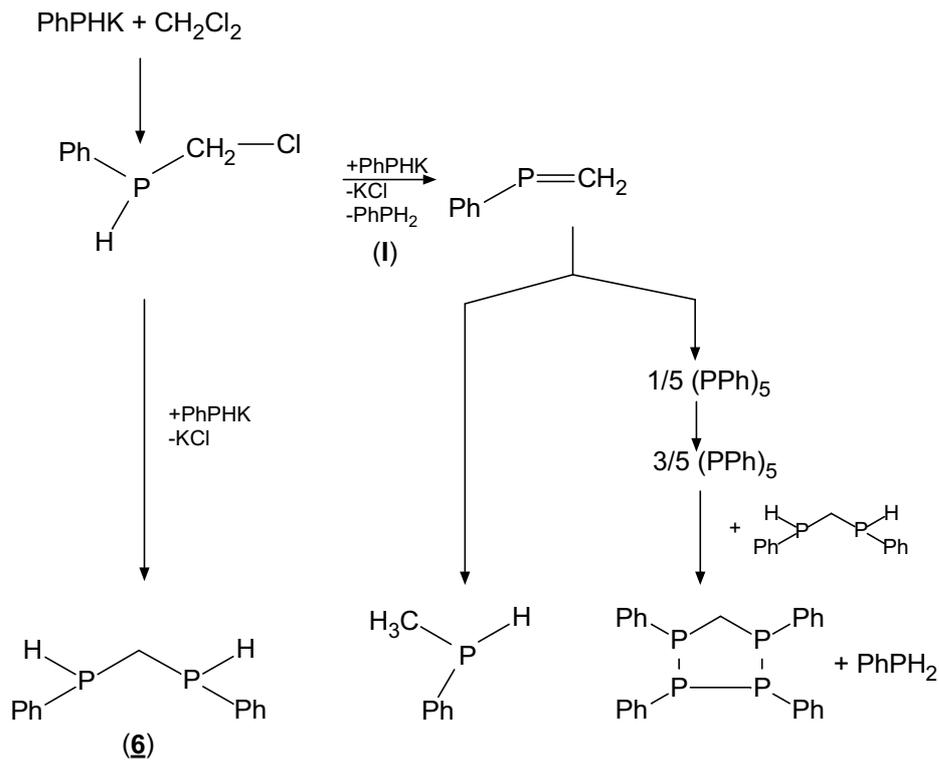
Abbildung 2: Darstellung von 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan

Ausgehend von PhPCl_2 wurden zwei verschiedene Methoden zur Darstellung des Phenylphosphans PhPH_2 5 untersucht. Die Reduktion von Dichlorphenylphosphan mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether zu Phenylphosphan 5 wurde nach einer Vorschrift von TAYLOR, COLODNY und WALTERS^[12] durchgeführt. Man erhält hierbei nach destillativer Reinigung das Produkt mit einer Ausbeute von 43% ($\delta_p = -121.6$ ^[5]).

Nach FRITZSCHE, HASSERODT und KORTE^[13], ^[14] eignen sich auch Silane zur Reduktion von Phosphinoxiden und Dihalogenphosphinen. Erhitzt man Dichlorphenylphosphan und Diphenylsilan drei Stunden ohne Lösungsmittel auf 200°C , so bildet sich zunächst eine Si-P-Bindung, die jedoch durch Zugabe von Alkohol solvolytisch gespalten werden kann^[13]. Man erhält das Phenylphosphan nach Destillation in 61%iger Ausbeute.

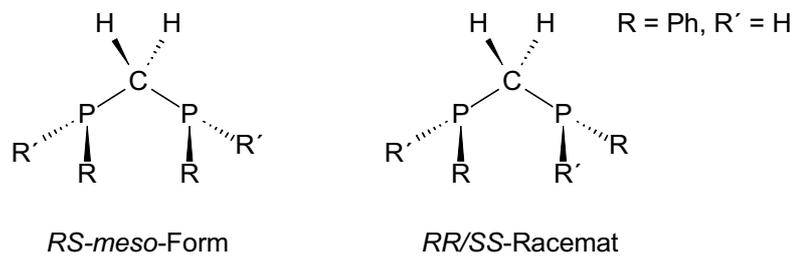


Nach LANGHANS und STELZER^[10] kann die Synthese von Methylenbis(phenylphosphan) $\text{Ph(H)PCH}_2\text{P(H)Ph}$ 6 durch P-C-Verknüpfung zweier PhPH -Gruppierungen mit Dichlormethan in polaren Medien erfolgen. Als besonders geeignet erwies sich hierbei das System Dimethylformamid / Wasser / KOH. Zu hohe Phosphidionenkonzentrationen, wie sie im System DMSO / Wasser / KOH auftreten, können jedoch nach STELZER et al.^[10] zur Bildung von Methylphenylphosphan führen:



Durch die Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel kann das Ausmaß der HCl-Eliminierung, die zur Entstehung des reaktiven Methylenphosphans (Reaktion (I)) führt, zurückgedrängt werden. Durch zweifache nucleophile Substitution der Chloratome des Dichlormethans durch Phosphidionen erhält man Methylenebis(phenylphosphan) **6** mit Ausbeuten von bis zu 70%.

Die substituierten 1,3-Diphosphaalkane mit zwei chiralen Phosphoratomen entstehen als Gemische der *meso*-Form (RS-Konfiguration) und des Enantiomerenpaares (RR/SS, als Racemat bezeichnet).



Die Aktivierungsenthalpie für die pyramidale Inversion am Phosphoratom beträgt ca. 30-40 kcal/mol, so daß die enantiomeren Phosphane RR und SS im NMR-Experiment konfigurationsstabil erscheinen^[4]. Man erhält somit im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum für eine Verbindung zwei Singulets. Die Zuordnung der Signale zu Racemat oder *meso*-Form gestaltet sich meist sehr schwierig.

Das Methylenebis(phenylphosphan) **6** zeigt wie zu erwarten im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Singulets mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{p}} = -54.1$ und $\delta_{\text{p}} = -55.5$ (in CDCl_3) für die *meso*-Form und das Racemat^[4].

Nach Syntheseweg (A) wird **6** bei 0°C mit *n*-Butyllithium zur dilithiierten Zwischenverbindung umgesetzt, die spontan mit der halogenhaltigen Komponente, dem 1,3-Dichlorpropan, unter Lithiumchloridabspaltung das gewünschte 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan **1** bildet.

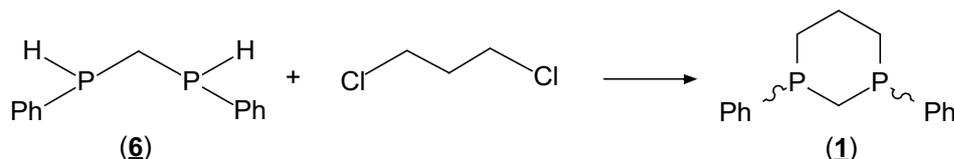
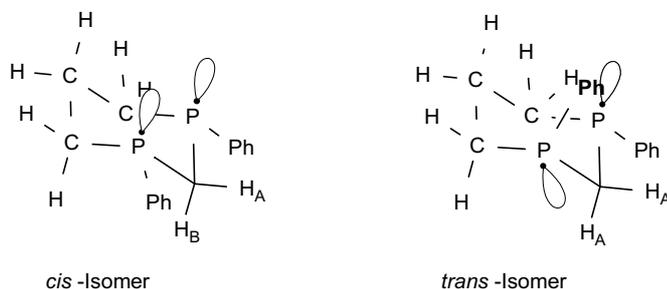


Abbildung 3: Darstellung von 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan **1**

Wie bereits erläutert müssen auch beim Ringschluß zum 1,3-Diphosphorinan zwei Diastereomere entstehen. Als *cis*-Isomer wird dabei das Isomer bezeichnet, dessen Phenylsubstituenten beide axial oder äquatorial stehen. Beim *trans*-Isomer ist der eine Substituent axial und der andere äquatorial angeordnet.



Die Charakterisierung der Diastereomere kann durch ^1H -NMR Spektroskopie erfolgen. Man erhält für die verbrückenden Methylenprotonen $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$ des *cis*-Isomers ein charakteristisches AB-Quartett mit $^2J_{\text{HH}}$ - und $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungen (s. Beispiel in Kapitel 2.3, Seite 19). Im *trans*-Fall ist für die magnetisch äquivalenten Protonen ein Triplett erster Ordnung mit einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplung zu beobachten. Diese Methode der Zuordnung von *cis*- und *trans*-Isomeren wurde bei allen untersuchten Verbindungen angewandt.

Bei der Synthese von **1** wird das gewünschte 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan als leicht gelb-braunes öliges *cis*- / *trans*-Gemisch in 95%iger Ausbeute erhalten. Das Verhältnis von *trans*-Isomer ($\delta_{\text{p}} = -33.4$) zum *cis*-Isomer ($\delta_{\text{p}} = -34.5$) beträgt etwa 2:1.

Nach KRAWIETZ^[11] zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum des reinen *trans*-Isomers bei einer Temperatur von 140°C innerhalb von 48 Stunden keine Anzeichen für eine Isomerisierung zum *cis*-Produkt. Eigene Versuche zeigen, daß beim längeren Stehen eines

cis- / *trans*-Gemisches in Dichlormethan (Verhältnis der rel. Intensitäten 1:1.7) bei -30°C eine Isomerisierung des *cis*-Isomers in das *trans*-Isomer im ^{31}P -NMR-Spektrum festzustellen ist (Verhältnis der rel. Intensitäten 1:12).

Auch bei der Zugabe von Tetrahydrofuran zu einem *cis-* / *trans*-Gemisch von **1** ist unter Wärmeentwicklung eine Umwandlung des *cis*-Isomers in das *trans*-Isomer NMR-spektroskopisch zu beobachten. Diese Befunde deuten darauf hin, daß das *trans*-Isomer des 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinans das thermodynamisch stabilere Isomer ist.

2.1.2 Darstellung von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan **2**

Die Synthese des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan **2** wird nach folgendem Reaktionsschema durchgeführt:

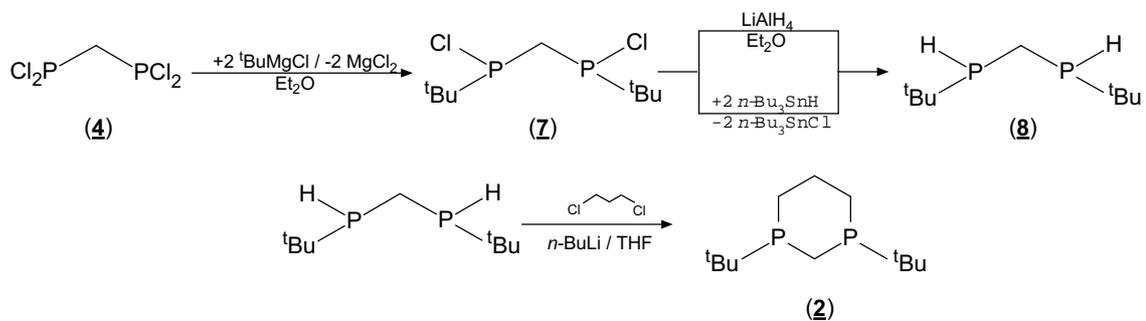
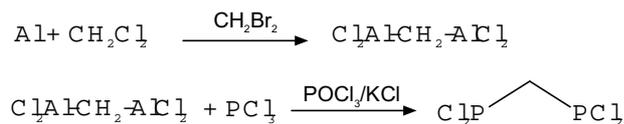


Abbildung 4: Darstellung des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinans

Ausgehend vom Methylenebis(dichlorophosphan) **4** wird mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid das Methylenebis(*tert*-butylchlorophosphan) **7** dargestellt, welches mit Lithiumaluminiumhydrid zum Methylenebis(*tert*-butylphosphan) **8** reduziert wird. Anschließende Lithiierung mit *n*-Butyllithium und Cyclisierung mit 1,3-Dichlorpropan ergibt das gewünschte 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan **2**.

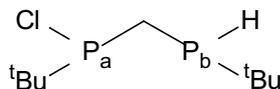
Das Methylenebis(dichlorophosphan) **4** wird nach einer Vorschrift von HIETKAMP, SOMMER und STELZER^[15] aus Aluminium, Dichlormethan und Phosphortrichlorid hergestellt. Hierbei wird das Aluminium mit Dichlormethan nach Aktivierung mit einer katalytischen Menge an Dibrommethan^[16] (oder Brom) zu Methylenebis(aluminiumdichlorid) umgesetzt (Chlor-Brom-Austausch^[17]). Anschließende Substitution des Aluminiums durch Phosphor mit Phosphortrichlorid und Dekomplexierung durch Phosphorylchlorid und Kaliumchlorid führt zu Methylenebis(dichlorophosphan) **4**:



Man erhält **4** ($\delta_p = 175.3^{[15]}$) mit Ausbeuten von ca. 20% der Theorie.

Die weitere Umsetzung von **4** mit zwei äquivalenten *tert*-Butylmagnesiumchlorid ergibt bei einer Temperatur von -20°C unter Magnesiumchloridabscheidung in etwa 70%iger Ausbeute das Methylenbis(*tert*-butylchlorphosphan) **7**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind die *meso*-Form und das Racemat mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 114.7 / 115.7^{[18]}$ als einzige Produkte nachzuweisen, so daß eine weitere Aufreinigung entfallen kann.

Die Reduktion von **7** mit Tri-*n*-butylstannan ohne Lösungsmittel bei -20°C nach NOVIKOVA et al.^[19] ergibt als einziges Produkt das Methylenbis(*tert*-butylphosphan) **8** ($\delta_p = -26.1 / -27.4^{[8]}$). In der Reaktionslösung ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei unvollständigem Umsatz eine Substanz nachzuweisen, die jeweils Dubletts bei 123.3 ppm (P_a) und 35.3 ppm (P_b) mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{pp} = 85.0\text{ Hz}$ aufweist. Dieses deutet auf das Vorhandensein eines monohydrierten Derivates von **7** hin.



Wegen geringer Siedepunktsdifferenz (Tabelle 7, Seite 35) zwischen dem entstehenden Tri-*n*-butylchlorstannan und **8** ist jedoch eine Trennung schwierig, so daß das Phosphan nur in etwa 30%iger Ausbeute erhalten wird.

Reduziert man **7** nach STELZER et al.^[8] mit Lithiumaluminiumhydrid bei 0°C in Diethylether, so erhält man nach fraktionierter Destillation das Methylenbis(*tert*-butylphosphan) **8** mit einer Ausbeute von 92%.

Entsprechend Syntheseweg (A) führt die Cyclisierung von **8** über die dilithiierte Zwischenstufe mit 1,3-Dichlorpropan in 90%iger Ausbeute zum einem gelblich-öligen Diastereomerenmisch von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan **2**.

Das Diastereomerenverhältnis in der Reaktionslösung beträgt etwa 12:1 (*cis*-Isomer, $\delta_p = -11.8\text{ (s)}$: *trans*-Isomer, $\delta_p = -15.1\text{ (s)}$). Nach der Aufarbeitung ändert sich die Zusammensetzung des Isomerenmisches auf 24:1, so daß eine Isolierung des *trans*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinans nicht möglich ist. Die Abtrennung des *trans*-Isomers aus dem Gemisch ist über eine kurze Kieselgelsäule mit Toluol als Laufmittel möglich. Ähnlich wie bei dem von KRAWIETZ^[11] beschriebenen 1,3-Di-*tert*-butyl-5,5-dimethyl-5,1,3-siladiphosphorinan findet auch hier während der Aufarbeitung eine Isomerisierung zum stabileren *cis*-Isomer statt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan **2** läßt nur eine eindeutige Zuordnung für die CH_3 -Protonen der *tert*-Butylgruppen zu. Sie zeigen ein pseudo-Triplett bei $\delta_{\text{H}} = 0.95$ mit einer Kopplungskonstantensumme von $N = {}^3J_{\text{HP}} + {}^5J_{\text{HP}} = 12.3$ Hz. Die weiteren Absorptionsbereiche des Spektrums bei 0.65-0.85 ppm, 1.00-1.30 ppm und 1.30-1.50 ppm sind den Ringmethylenprotonen zuzuordnen; die Zuordnung zu einzelnen CH_2 -Fragmenten ist wegen der Komplexität des Spinsystems nicht möglich. Somit ist ein Beweis für die *cis*-Konfiguration auf Basis der vorliegenden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten nicht möglich.

2.1.3 Darstellung von 1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorinan **3**

Da die Synthese des Methylenbis(methylphosphan) **9** ausgehend vom Methylenbis(dichlorphosphan) **4** über die entsprechende GRIGNARD-Verbindung nicht zu einem einheitlichen Produkt führt^[8], wird in Anlehnung an einen Synthesevorschlag von STELZER et al.^[20] mit N,N-Diethylamin als Schutzgruppe gearbeitet. Die Einführung dieser Schutzgruppe erfolgt über das N,N-Diethyltrimethylsilylamin, kann allerdings ebenso über das N,N-Diethylamin selbst erfolgen^{[4], [21]}. Letztere Methode hat den Nachteil, daß sie weniger selektiv ist und geringere Ausbeuten liefert. Die Trimethylsilylgruppe ist eine gute Abgangsgruppe, und das entstehende Trimethylsilylchlorid kann als leichtflüchtiges Nebenprodukt destillativ entfernt werden (Sdp. 56 - 57° C^[22]).

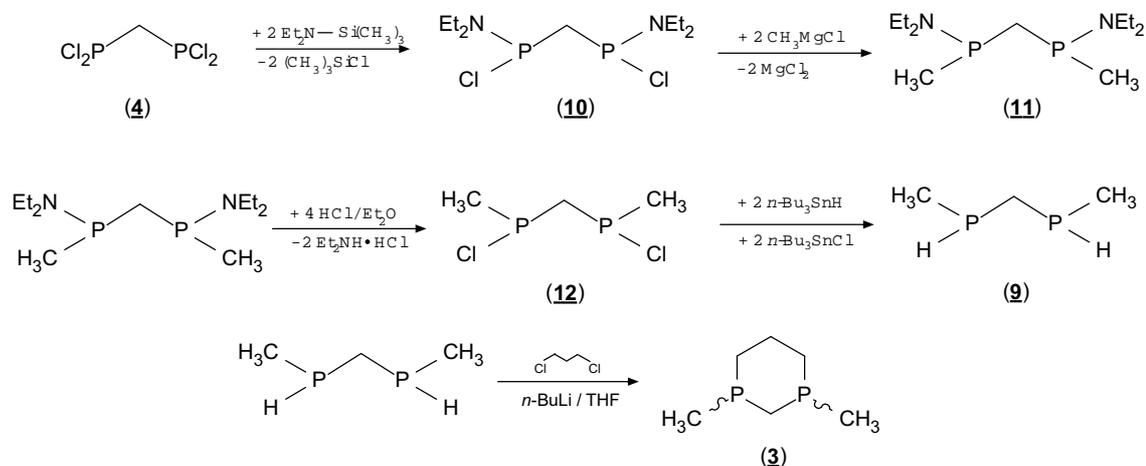


Abbildung 5: Darstellung von 1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorinan **3**

Man sollte demnach aus Methylenbis(dichlorphosphan) **4** und N,N-Diethyltrimethylsilylamin in guten Ausbeuten das Methylenbis(chlordiethylaminophosphan) **10** erhalten (s. Abbildung 5). Die anschließende Substitution der Chloratome durch Methylgruppen mit Methylmagnesiumchlorid führt zum Methylenbis[diethylamino(methyl)phosphan] **11**, das man mit etherischer Salzsäure zum Methylenbis(methylchlorphosphan) **12** spalten kann. Dieses wird anschließend durch Tri-*n*-butylzinnhydrid

nach einer Vorschrift von NOVIKOVA, PRISHCHENKO und LUTSENKO^[19] zum gewünschten Methylenbis(methylphosphan) **9** reduziert. Anschließende Cyclisierung mit 1,3-Dichlorpropan nach Syntheseweg (A) ergibt das 1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorinan **3**.

Bei der Umsetzung von Methylenbis(dichlorphosphan) **4** mit N,N-Diethyltrimethylsilylamin in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 erhält man mit etwa 90%iger Ausbeute das Methylenbis(chlordiethylaminophosphan) **10**. Im Gegensatz zu einer Umsetzung mit N,N-Dimethyltrimethylsilylamin, wie sie HIETKAMP, SOMMER und STELZER^[8] beschreiben, entstehen keine unsymmetrisch substituierten Methylenbis(chlordiethylaminophosphan)-Verbindungen. Das Racemat und die *meso*-Form zeigen im ³¹P-NMR eine chemische Verschiebung von 133.3 ppm (s, Racemat) bzw. 135.1 ppm (s, *meso*-Form)^[20]. Diese Verbindung wurde bereits 1979 von NOVIKOVA, PRISHCHENKO und LUTSENKO auf anderem Wege hergestellt und charakterisiert^[21].

Bei der anschließenden Umsetzung von **10** mit Methylmagnesiumchlorid erhält man mit einer Ausbeute von etwa 95% das Methylenbis[diethylamino(methyl)phosphan] **11**. Wie zu erwarten, erhält man auch hier durch das Vorhandensein zweier chiraler Phosphor- atome die *meso*-Form und das Racemat (s. Seite 5).

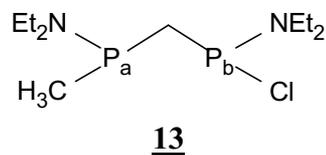
Man erhält im ³¹P-NMR-Spektrum für **11** zwei Singulets mit einer chemischen Verschiebung von 40.6 ppm und 40.1 ppm. Das methylenverbrückende Kohlenstoffatom P-CH₂-P zeigt für jedes Diastereomer im ¹³C-NMR-Spektrum ein Triplett bei $\delta_C = 36.7$ und $\delta_C = 36.3$. Die Kopplungskonstanten ¹J_{CP} betragen hierbei 27.1 Hz bzw. 27.8 Hz. Für die phosphorgebundenen Kohlenstoffatome der Methylgruppen P-CH₃ erhält man ein Spektrum höherer Ordnung. Die pseudo-Dubletts bei 15.9 ppm und 15.8 ppm weisen Kopplungskonstantensummen von $N = {}^1J_{CP} + {}^3J_{CP} = 75.2$ Hz und 74.8 Hz auf. Die Methylenkohlenstoffatome P-CH₂CH₃ der Ethylaminogruppen zeigen für jedes Diastereomer unterschiedliche Signale. Für das eine Diastereomer erhält man ein Singulett bei 44.3 ppm, das andere Isomer weist Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen auf ($N = {}^2J_{CP} + {}^4J_{CP} = 14.2$ Hz), man erhält somit ein pseudo-Triplett bei 43.3 ppm. Die Methylkohlenstoffatome P-CH₂CH₃ zeigen für jedes Diastereomer Singulets bei 15.6 ppm und 15.4 ppm. Eine eindeutige Zuordnung der Signale zu *meso*-Form und Racemat konnte nicht vorgenommen werden.

Eine Zuordnung der Diastereomere ist nur für die methylenverbrückenden Wasserstoffatome P-CH₂-P im ¹H-NMR-Spektrum möglich. Für die Protonen im Racemat (RR und SS) erhält man ein Triplett bei $\delta_H = 1.77$ mit einer Kopplungskonstanten ²J_{PH} = 2.0 Hz. In der *meso*-Form bilden die Protonen der P-CH₂-P-Gruppe ein AB-System. Die Auflösung des Spektrums war jedoch ungenügend, so daß es nur als Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 1.59-1.49 ppm beschrieben werden kann. Die Protonen der phosphorgebundenen Methylgruppen P-CH₃ ergeben für das eine Diastereomer ein

Spektrum höherer Ordnung mit einem pseudo-Triplett bei 1.16 ppm mit einem Linienabstand von $N = {}^2J_{\text{PH}} + {}^4J_{\text{PH}} = 7.1$ Hz. Das andere Diastereomer kann keinem Signal zugeordnet werden. Die Methylenprotonen der Ethylaminogruppen $\text{P-CH}_2\text{CH}_3$ zeigen für das eine Diastereomer ein Quartett von Dubletts bei 2.94 ppm (Kopplungskonstante ${}^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz und ${}^3J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz, $\text{P-CH}^*_2\text{CH}_3$). Das andere Diastereomer zeigt keine ${}^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung, man erhält nur ein Quartett bei 2.58 ppm mit einer Kopplungskonstanten von ${}^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz.

Die Methylgruppen $\text{P-CH}_2\text{CH}_3$ ergeben für das eine Diastereomer ein Triplett bei 1.04 ppm (${}^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz) und für das andere ein Triplett von Dubletts bei 1.02 ppm (${}^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz und ${}^4J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{CH}^*_3$). Die Tatsachen, daß bei den mit „*“ gekennzeichneten Signalgruppen P-H-Kopplungen beobachtet werden können, und die Größenordnungen der ${}^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten jeweils übereinstimmen, deuten darauf hin, daß diese Signale zu dem gleichen Diastereomer gehören. Eine Zuordnung zur *meso*-Form oder zum Racemat konnte jedoch nicht vorgenommen werden.

Bei Reaktionstemperaturen von 0°C ist die Bildung eines Nebenproduktes, das im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von $\delta_{\text{Pa}} = -54.9$ (d) und $\delta_{\text{Pb}} = 82.2$ (d) mit einer Kopplungskonstanten ${}^2J_{\text{PP}} = 118.6$ Hz (in Diethylether/ C_6D_6) zeigt, zu beobachten. Dies deutet auf die Bildung der monoalkylierten Verbindung **13** hin.



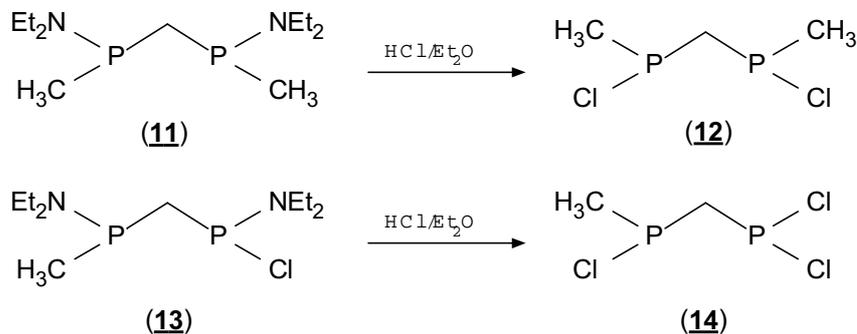
Die Bildung dieses Nebenproduktes kann durch eine Temperaturerniedrigung von 0°C auf -50°C fast vollständig unterdrückt werden. Eine weitere Temperaturerniedrigung auf -75°C zeigt keinen weiteren Effekt. Auch durch Kugelrohrdestillation wird keine Trennung des Produktes **11** von dem Nebenprodukt **13** erzielt.

Bei der Abspaltung der Aminogruppe mit etherischer Salzsäure wird, um das abzuspaltende *N,N*-Diethylamin als Hydrochlorid abzufangen, mit einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 (Aminogruppe : HCl) umgesetzt. Neben dem Hauptprodukt **12**, das man mit etwa 40%iger Ausbeute isolieren kann, sind noch zwei weitere Substanzen NMR-spektroskopisch zu identifizieren (s.u.).

Das Methylenebis(methylchlorphosphan) **12** fällt als *meso*-Form und Racemat mit einer chemischen Verschiebung von 97.4 ppm und 96.1 ppm (${}^{31}\text{P}$ -NMR in CDCl_3) an^[9].

Aus der bereits oben erwähnten monoalkylierten Verbindung **13** entsteht bei der Spaltung mit HCl ein einfach methylysubstituiertes Methylenebis(dichlorphosphan)-Derivat **14**. Dieses zeigt im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in Diethylether/ C_6D_6 zwei Dubletts mit

einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{Pa}} = 183.7$ bzw. $\delta_{\text{Pb}} = 92.1$ und einer Kopplungskonstanten von ${}^2J_{\text{PP}} = 73.9$ Hz.



Des Weiteren kann ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch noch die Bildung von Methylenebis(dichlorophosphan) **4** ($\delta_{\text{P}} = 175.4$ in CDCl_3) nachgewiesen werden.

Es ist wahrscheinlich, daß durch Ligandenaustauschprozesse, wie sie bei Alkylaminochlor- bzw. alkylphosphanen bekannt sind (z.B. Bildung von $\text{Cl}_2\text{P-CH}_2\text{-PCl}_2$ **4** und $\text{Cl}(\text{Et}_2\text{N})\text{P-CH}_2\text{-P}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$ **10** aus $\text{Cl}(\text{Et}_2\text{N})\text{P-CH}_2\text{-PCl}_2$)^[20], das Methylenebis(dichlorophosphan) **4** entstanden ist.

Die abschließende Reduktion des Methylenebis(methylchlorphosphan) **12** mit Tri-*n*-butylzinnhydrid nach NOVIKOVA et al.^[19] führt in etwa 50%iger Ausbeute zum Methylenebis(methylphosphan) **9**. Die destillative Trennung des Produkts von den Reaktionspartnern ist aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte erreichbar (Tabelle 8, Seite 38).

Nach Syntheseweg (A) führt die Cyclisierung des Methylenebis(methylphosphan) **9** mit 1,3-Dichlorpropan und *n*-Butyllithium in 60%iger Ausbeute zu 1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorin **3**. Man erhält nach der Aufarbeitung ein Diastereomeregemisch der Zusammensetzung 1:3 (*cis*-Isomer, $\delta_{\text{P}} = -53.5$: *trans*-Isomer, $\delta_{\text{P}} = -49.1$). Die Zuordnung erfolgt entsprechend dem Phenylsystem **1**.

2.1.4 Diskussion der ^{31}P -NMR Daten der synthetisierten methylenverbrückten Diphosphane und 1,3-Diphosphorinane

Die folgende Tabelle zeigt noch einmal zusammenfassend die ^{31}P -NMR-Daten der in dieser Arbeit synthetisierten methylenverbrückten Diphosphane:

Tabelle 1: Zusammenfassung der ^{31}P -NMR-Daten

Substanz	δ_{P} [ppm]
$\text{Cl}_2\text{P-CH}_2\text{-PCl}_2$ 4	175.3 ⁽¹⁾
$\text{Cl}(\text{Et}_2\text{N})\text{P-CH}_2\text{-P}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$ 10	133.3 (m) 135.1 (R)
$\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{P-CH}_2\text{-P}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ 12	97.4 ⁽¹⁾ 96.1 ⁽¹⁾
$(\text{Et}_2\text{N})(\text{CH}_3)\text{P-CH}_2\text{-P}(\text{CH}_3)(\text{NEt}_2)$ 11	40.5 ⁽²⁾ 40.1 ⁽²⁾
$\text{H}(\text{CH}_3)\text{P-CH}_2\text{-P}(\text{CH}_3)\text{H}$ 9	-82.9 ⁽¹⁾ -86.0 ⁽¹⁾
$\text{Cl}(\text{tBu})\text{P-CH}_2\text{-P}(\text{tBu})\text{Cl}$ 7	113.5 ⁽⁴⁾ 112.6 ⁽⁴⁾
$\text{H}(\text{tBu})\text{P-CH}_2\text{-P}(\text{tBu})\text{H}$ 8	-26.1 ⁽¹⁾ -27.4 ⁽¹⁾
$\text{H}(\text{Ph})\text{P-CH}_2\text{-P}(\text{Ph})\text{H}$ 6	-56.3 ⁽¹⁾ -57.6 ⁽¹⁾
1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorinan 3	-49.1 ⁽³⁾ -53.5 ⁽³⁾
1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan 1	-34.5 ⁽²⁾ -33.5 ⁽²⁾
1,3-Di-tert-butyl-1,3-diphosphorinan 2	-11.9 ⁽¹⁾ -15.1 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ CDCl_3 , ⁽²⁾ Aceton- D_6 , ⁽³⁾ $\text{PE/C}_6\text{D}_6$, ⁽⁴⁾ $\text{Et}_2\text{O/C}_6\text{D}_6$

Die Substitution der Chloratome in **4** durch Diethylamino- bzw. Methylgruppen in den Verbindungen **10** und **12** führt zu einer Hochfeldverschiebung der Phosphorresonanzsignale. Diese Tatsache ist durch die unterschiedlich starken induktiven Effekte (positiv oder negativ) der Substituenten zu erklären. Der Chlorsubstituent (-I-Effekt) führt zu einer starken Entschirmung des Phosphorkernes (Phosphorresonanz von **4** bei tiefem Feld). Substituiert man ein Chloratom durch eine Diethylaminogruppe, die einen deutlich schwächeren -I-Effekt besitzt, so resultiert daraus eine Erhöhung der Elektronendichte am Phosphor, eine sog. Abschirmung des Phosphorkernes. Eine solche Abschirmung äußert sich z.B. in der Hochfeldverschiebung des Phosphorresonanzsignals von **10** gegenüber dem von **4**.

Substituiert man dagegen ein Chloratom durch eine Methylgruppe (+I-Effekt), so wird das Phosphoratom noch stärker abgeschirmt, was mit einer größeren Hochfeldverschie-

bung der Phosphoresonanz verbunden ist. Der Austausch von Substituenten mit -I-Effekt gegen Substituenten mit +I-Effekt bewirkt also eine besonders starke Hochfeldverschiebung. Dies zeigt sich beim Übergang der Verbindung **4** zu Verbindung **12**, ebenso wie beim Übergang von Verbindung **10** zu **11**.

Beim Übergang von Methyl- zu *tert*-Butylsubstituenten ist eine Tieffeldverschiebung zu erkennen (Verbindung **12** zu **7**, **9** zu **8**, **3** zu **2**). Dies läßt sich z.B. dadurch erklären, daß der Einfluß des +I-Effektes der Methylgruppen mit steigender Entfernung schnell abnimmt^[23]. Betrachtet man den Übergang von Phenylsubstituenten zu *tert*-Butylsubstituenten (Verbindung **6** zu **8** und **1** zu **2**), so läßt sich die Tieffeldverschiebung z.B. durch eine Abflachung der Geometrie am Phosphor erklären, woraus eine Entschirmung der Phosphorkerne resultiert.

2.2 Untersuchungen zur Borankomplexierung und Diastereomerentrennung

SCHMIDBAUR et al.^[4] gelang 1986 erstmals die Trennung der Diastereomere des *cis*- / *trans*-1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinans **1** durch Komplexierung an Platin(II)-Salze (Abbildung 6).

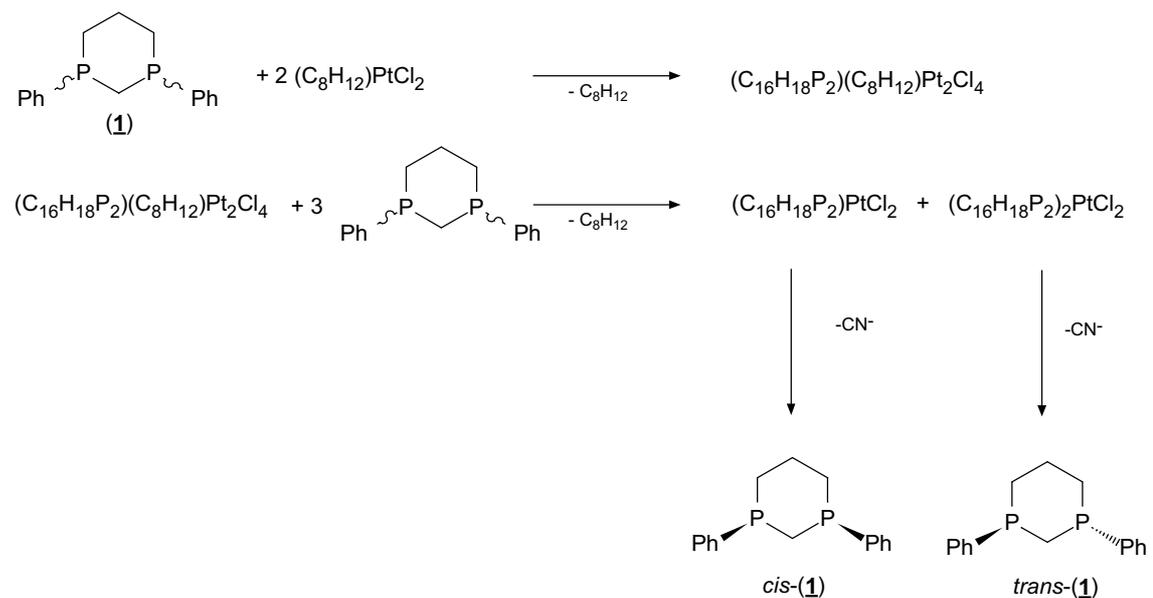


Abbildung 6: Diastereomerentrennung nach SCHMIDBAUR et al.

Die Freisetzung der Diphosphorinane nach fraktionierender Kristallisation der Platin-komplexe wurde durch Umsetzung mit Cyanid erreicht.

Nachdem KRAWIETZ^[11] 1996 die Trennung von Diastereomergemischen der 5,1,3-Siladiphosphorinane mit Hilfe von Borankomplexen und deren säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel gelang, soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob

diese Methode nach JUGE et al.[24] auch auf Diastereomergemische von 1,3-Diphosphorinanen anwendbar ist (Abbildung 7).

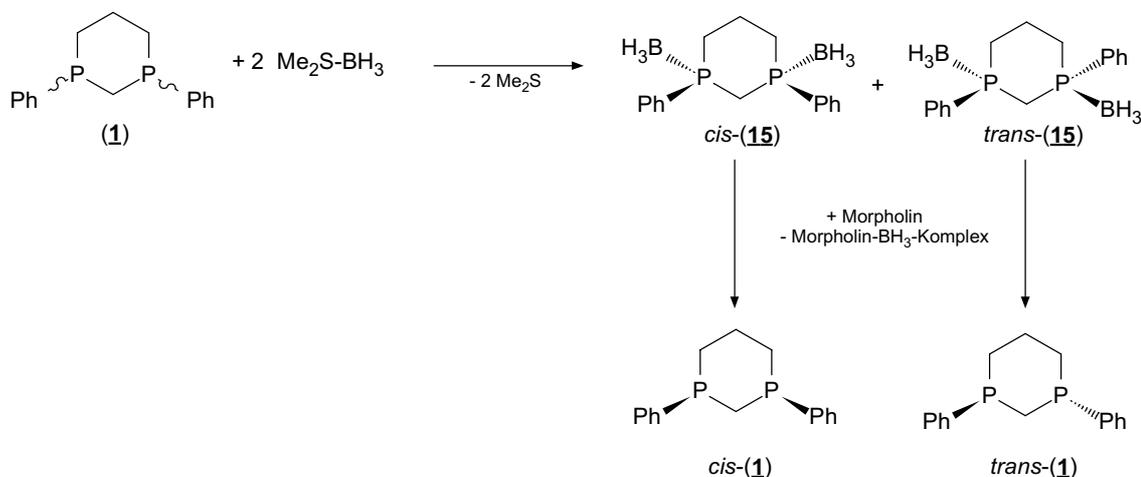
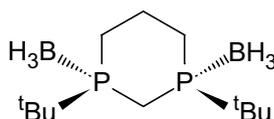


Abbildung 7: Diastereomerentrennung nach der „Boranmethode“

Die Reaktion eines *cis*- / *trans*-Gemisches von 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorin 1 mit 2molarer Dimethylsulfid-Borankomplexlösung in Tetrahydrofuran führt unter Aufschäumen und Erwärmung der Lösung nach 40 Minuten Reaktionszeit zu einer vollständigen Umsetzung des Eduktes. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei breite Signale bei einer chemischen Verschiebung von 9 ppm (*trans*-Isomer) und 16 ppm (*cis*-Isomer). Das Verhältnis der relativen Intensitäten beträgt hierbei etwa 2:1.

Das Ausfällen des *trans*-Isomers 15 mit Diethylether aus einer Dichlormethanlösung und die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung der Mutterlauge an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel, konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht ausreichend abgesichert werden. Es kann daher keine Aussage über die Möglichkeit der Borankomplextrennung am Ringsystem 1 gemacht werden.

Zu Vergleichszwecken wurde der entsprechende Borankomplex des *cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorin 2 synthetisiert. Dieser läßt sich nach säulenchromatographischer Aufreinigung als weißer Feststoff mit einer chemischen Verschiebung von 25.4 ppm (m) im Phosphor-NMR-Spektrum erhalten.



Das ^{13}C -NMR des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diboran-1,3-diphosphorin 16 zeigt für die phosphorverbrückende Methylengruppe P-CH₂-P ein Triplett erster Ordnung bei 7.3 ppm mit einer $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten von 16.4 Hz. Das zentrale Kohlenstoff-

atom der CH₂-CH₂-CH₂ Gruppe erscheint ebenfalls als Triplett bei $\delta_C = 16.0$ (${}^2J_{CP} = 3.3$ Hz). Ein Spektrum höherer Ordnung erhält man für die phosphorgebundenen Methylengruppen P-CH₂-CH₂. Sie bilden ein pseudo-Quintett bei 18.7 ppm mit einer Kopplungskonstantensumme von $N = {}^1J_{CP} + {}^3J_{CP} = 33.2$ Hz. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen C(CH₃)₃ koppeln mit keinem Phosphoratom und erscheinen als Singulett bei 24.4 ppm. Für die quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen erhält man ein pseudo-Quintett bei 29.1 ppm ($N = {}^1J_{CP} + {}^3J_{CP} = 32.5$ Hz).

Im ¹H-NMR-Spektrum lassen sich nur die Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen eindeutig zuordnen. Sie erscheinen als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 1.13 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 14.1 Hz.

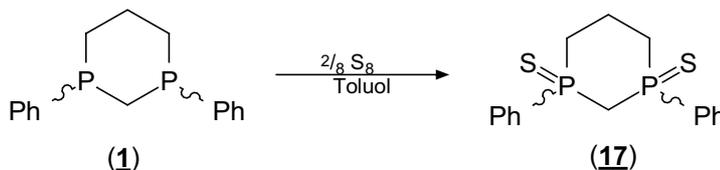
Die Spaltung des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diboran-1,3-diphosphorin **16** zur Freisetzung der Ringverbindung **2** wurde in einem Überschuß Morpholin bei 50° C durchgeführt. Nach 2stündiger Reaktionszeit und anschließender Aufarbeitung erhält man in 80%iger Ausbeute das gewünschte 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorin **2** zurück.

2.3 Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von 1,3-Diphosphorinane

Um das Oxidationsverhalten der bearbeiteten $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphorinane und den Einfluß des Übergangs auf λ^5 -Systeme in Bezug auf die Ringstruktur zu untersuchen, sind die Ringsysteme 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorin **1** und 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorin **2** mit elementarem Schwefel und 35%iger Wasserstoffperoxidlösung umgesetzt worden. Die entstehenden luftstabilen Verbindungen lassen zusätzlich Rückschlüsse auf die Strukturen der Ausgangsverbindungen **1** und **2** zu.

2.3.1 Umsetzung von *cis*- / *trans*-1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorin **1** mit elementarem Schwefel und Wasserstoffperoxidlösung

Bei der Umsetzung eines *cis*- / *trans*-Gemisches von 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorin **1** mit elementarem Schwefel in siedendem Toluol erhält man nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden in 85%iger Ausbeute ein Diastereomerengemisch aus *cis*- und *trans*-1,3-Diphenyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorin **17**. In der Reaktionslösung liegen beide Isomere in einem Verhältnis von 1.5:1 (*cis*-Isomer, $\delta_P = 31.3$: *trans*-Isomer, $\delta_P = 33.1$) vor.



Die Trennung der Diastereomere gelingt durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel, wobei das *trans*-Produkt ($r_f = 0.57$) mit zunehmender Adsorptionsdauer Schwefel abscheidet. Kristallisations-

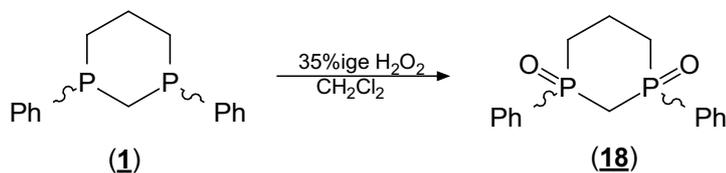
versuche mit dem reinen *cis*-Isomer ($r_f = 0.30$) in Dichlormethan zeigen ebenfalls eine Schwefelabscheidung an der Kristalloberfläche.

Man erhält das *cis*-Isomer als farblosen Feststoff mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_p = 31.3$ als Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum. Die eindeutige Charakterisierung erfolgt anhand des ^1H -NMR-Spektrums. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, muß das *cis*-Isomer im ^1H -NMR für die phosphorverbrückende Methylengruppe $\text{P-CH}_2\text{-P}$ ein AB-Spektrum zeigen. Das eine Proton dieser Methylengruppe zeigt eine Protonenresonanz bei 2.76 ppm und weist eine $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 14.5 Hz auf. Der B-Teil des AB-Quartetts zeigt ein Resonanzsignal bei 3.16 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz. Zusätzlich ist für dieses Proton noch eine $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplung zu erkennen, deren Kopplungskonstante 10.2 Hz beträgt. Die chemischen Verschiebungen der restlichen CH_2 -Ringprotonen sind nicht eindeutig zuzuordnen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für das methylenverbrückende Kohlenstoffatom $\text{P-CH}_2\text{-P}$ ein Triplett erster Ordnung bei 36.0 ppm mit einer $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplung von 35.3 Hz. Für die beiden anderen phosphorgebundenen Kohlenstoffatome $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$ erhält man ein pseudo-Quintett, mit einer Kopplungskonstantensumme von $N = ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 57.2$ Hz. Die Kopplungskonstante $^2J_{\text{CP}}$ des Kohlenstoffatoms $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, das als Triplett erster Ordnung bei 15.3 ppm erscheint, ist im Spektrum nicht aufgelöst.

Das *trans*-1,3-Diphenyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorin **17** kann nach der plattenchromatographischen Aufreinigung als ölige Flüssigkeit isoliert werden, und zeigt wie zu erwarten im ^1H -NMR-Spektrum ein Triplett erster Ordnung bei 3.17 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz.

Bei der Oxidation des 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinans **1** mit 35%iger Wasserstoffperoxidlösung in Dichlormethan bei 0°C erhält man nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches das gewünschte 1,3-Diphenyl-1,3-dioxo-1,3-diphosphorin **18** in etwa 62%iger Ausbeute.



Alle Versuche, das entstandene Diastereomeregemisch chromatographisch, oder durch die unterschiedliche Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln zu trennen, führten zu keinem Erfolg. Das Verhältnis der Diastereomere liegt, wie bei der Synthese des entsprechenden Schwefelsystems **17**, bei etwa 1.5:1 (*cis*-Isomer, $\delta_p = 30.2$: *trans*-Isomer, $\delta_p = 32.0$). Die *cis* / *trans*-Zuordnung der Diastereomere erfolgte in Übereinstimmung mit ähnlichen $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphorinansystemen, wie sie in dieser Arbeit und bei

KRAWIETZ^[11] synthetisiert wurden. Bei allen Systemen zeigen die *cis*-Isomere relativ zu den *trans*-Produkten eine etwa um 2 ppm zu hohem Feld verschobene Resonanzfrequenz.

2.3.2 Umsetzung von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan **2** mit elementarem Schwefel und Wasserstoffperoxidlösung

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben, läßt sich bei der Darstellung des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinans **2** nur das *cis*-Isomer isolieren. Da die durchgeführten ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen keinen Beweis für die *cis*-Konfiguration des Diphosphorinans **2** liefern konnten, wird über die Darstellung und Konfigurationsanalyse der luftstabilen Sulfide und Oxide versucht, eine Aussage über die Konfiguration der Ausgangsverbindung **2** zu erhalten.

Die Darstellung des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan **19** erfolgt, wie beim bereits beschriebenen Phenylsystem **17**, mit elementarem Schwefel. Man erhält nach 3stündigem Rühren in siedendem Toluol und anschließender Aufarbeitung das gewünschte Produkt in 50%iger Ausbeute ($\delta_p = 52.4$ (s)).

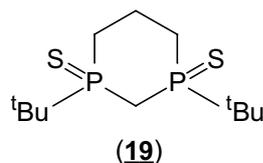


Abbildung 8 (Seite 19) zeigt einen Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **19**. Im oberen Teil ist das phosphorentkoppelte, im unteren Teil das phosphorgekoppelte Spektrum abgebildet. Man erkennt für die phosphorverbrückende Methylengruppe P-CH₂-P das zu erwartende AB-Spektrum. Das Resonanzsignal des weiter Tieffeld verschobenen Protons (A-Teil des Spektrums) liegt bei 2.61 ppm und weist eine ²J_{HH}-Kopplung von 12.6 Hz (oben), sowie eine ²J_{HP}-Kopplung von 9.2 Hz (unterer Teil, gekennzeichnet durch „•“ und „|““) auf. Das andere Proton (B-Teil des AB-Quartetts) zeigt ein Resonanzsignal bei 1.93 ppm mit einer Kopplungskonstanten von ²J_{HH} = 12.6 Hz, die ²J_{HP}-Kopplung ist nicht aufgelöst. Zusätzlich ist für dieses Proton noch eine ⁴J_{HH}-Kopplung zu erkennen, die eine Kopplungskonstante von 3.6 Hz aufweist. Die Protonen der Methylgruppen C(CH₃)₃ weisen ein Spektrum 1. Ordnung auf. Sie erscheinen als Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 1.18 ppm und einer ³J_{HP}-Kopplungskonstanten von 16.9 Hz. Die restlichen Ringprotonen können nicht zugeordnet werden.

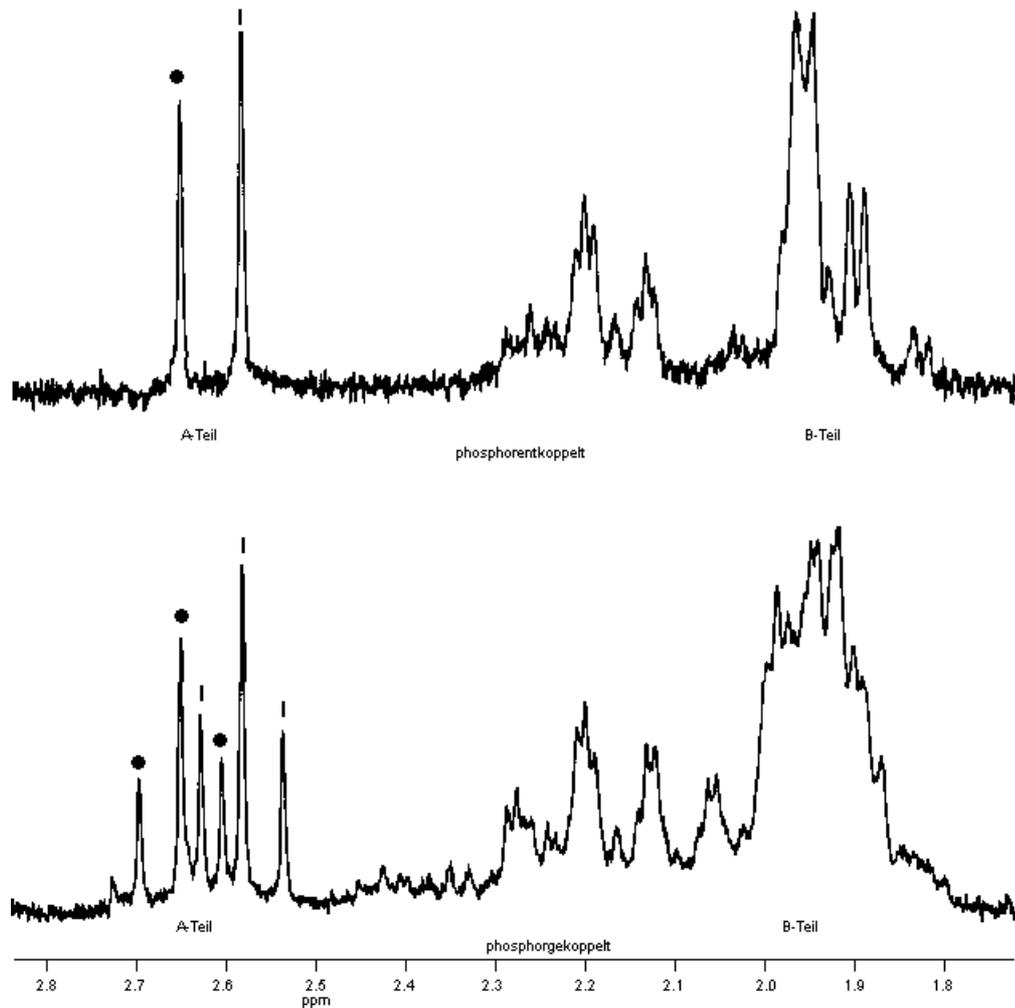
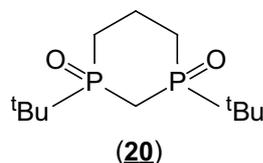


Abbildung 8: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von *cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan **19**

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sieht man für das phosphorverbrückende Kohlenstoffatom P-CH₂-P ein Triplett erster Ordnung bei 21.7 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 31.3$ Hz). Das zentrale Kohlenstoffatom der CH₂-CH₂-CH₂-Gruppe zeigt ebenfalls ein Triplett bei 14.6 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 5.4 Hz. Das pseudo-Quintett der beiden P-CH₂-CH₂-Kohlenstoffatome bei 26.8 ppm weist eine Kopplungskonstantensumme $N = ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 50.0$ Hz auf. Die quartären Kohlenstoffatome C(CH₃)₃ der *tert*-Butylgruppen koppeln ebenfalls mit beiden Phosphoratomen und erscheinen als pseudo-Quintett mit einer Kopplungskonstantensumme von $N = ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 52.9$ Hz. Das Singulett der Methylgruppen C(CH₃)₃ erscheint bei 24.1 ppm.

Das Massenspektrum des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan **19** zeigt das Molekülion bei $m/z = 296$, sowie die sukzessive Abspaltung der Schwefelatome und *tert*-Butylgruppen.

Die Umsetzung von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan **2** mit 35%iger Wasserstoffperoxidlösung in Dichlormethan führt mit etwa 45%iger Ausbeute zum *cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-dioxo-1,3-diphosphorinan **20** ($\delta_p = 50.4$ (s)).



Man erhält im ^1H -NMR-Spektrum das für die *cis*-Konfiguration zu erwartende AB-Quartett für die Protonen der P-CH₂-P-Gruppe. Die chemische Verschiebung des einen Protons liegt bei 2.27 ppm, die Kopplungskonstante $^2J_{\text{HH}}$ beträgt 14.1 Hz. Der B-Teil des AB-Spektrums liegt bei $\delta_{\text{H}} = 1.76$, wobei neben der $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 14.1 Hz, noch eine $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplung von 6.0 Hz zu erkennen ist. Ähnlich dem Schwefelsystem **19**, weisen die Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen bei 1.13 ppm (d) eine $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung auf, die 15.5 Hz beträgt.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum ähnelt dem der Schwefelverbindung **19**. Man erhält ein Triplett bei 13.9 ppm für das zentrale Kohlenstoffatom der CH₂-CH₂-CH₂-Gruppe ($^2J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz), ebenso ein Triplett für das phosphorverbrückende P-CH₂-P Atom bei 18.1 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 42.8$ Hz). Die beiden phosphorgebundenen Methylenkohlenstoffatome P-CH₂CH₂ zeigen ein pseudo-Quintett bei $\delta_{\text{C}} = 22.9$, wobei die Kopplungskonstantensumme $N = ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 64.7$ Hz beträgt. Das pseudo-Quintett für die quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen hat eine chemische Verschiebung von 33.0 ppm ($N = ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 72.8$ Hz), die Methylgruppen zeigen ein Singulett bei 23.9 ppm.

2.3.3 Diskussion der ^{31}P -NMR-Daten der synthetisierten Sulfide und Oxide

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der 1,3-Diphosphorinane sind alle Spektren erster Ordnung, die für jedes Isomer chemisch äquivalente Phosphoratome zeigen.

Bei den aufgeführten λ^3 - und λ^5 -Diphosphorinanen des bearbeiteten 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinansystems ist zu erkennen, daß die Phosphorresonanzfrequenz der *cis*-Isomere stets bei höherem Feld auftritt, als die der *trans*-Isomere (Tabelle 2).

Tabelle 2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten [ppm] von λ^3 - und λ^5 -Diphosphorinanen

Substanz	δ_p [ppm]
<i>cis</i> -1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorinan 3	-49.1
<i>trans</i> -1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorinan 3	-53.5
<i>cis</i> -1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan 1	-34.5

Substanz	δ_p [ppm]
<i>trans</i> -1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan 1	-33.4
<i>cis</i> -1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1,3-diphosphorinan 2	-12.6
<i>cis</i> -1,3-Diphenyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan 17	31.2
<i>trans</i> -1,3-Diphenyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan 17	33.1
<i>cis</i> -1,3-Diphenyl-1,3-dioxo-1,3-diphosphorinan 18	30.2
<i>trans</i> -1,3-Diphenyl-1,3-dioxo-1,3-diphosphorinan 18	32.0
<i>cis</i> -1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan 19	52.4
<i>cis</i> -1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1,3-dioxo-1,3-diphosphorinan 20	50.4

Weiterhin ist zu erkennen, daß die Schwefelverbindungen **17** und **19** jeweils bei tieferem Feld absorbieren, als die Sauerstoffderivate **18** und **20**. APPEL et al.^[25] erklären diesen generellen Trend durch eine verminderte Rückbindung infolge des zunehmenden Atomradius (vom Sauerstoff zum Schwefel) des Schwefelatoms zum Phosphor. Hieraus resultiert eine Entschirmung, und somit eine Tieffeldverschiebung des Phosphorresonanzsignals.

Die Einführung sperriger Substituenten am Phosphor führt ebenfalls zu einer Tieffeldverschiebung des Phosphorresonanzsignals (Verbindung **3** zu **1** zu **2**). Dies läßt sich z.B. auf die Abflachung der Geometrie am Phosphor zurückführen.

2.4 Untersuchungen zum Komplexierungsverhalten von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan **2**

Die λ^3 -Phosphorverbindungen weisen am Phosphoratom ein nichtbindendes Elektronenpaar auf, das mit Metallzentren σ -Donorbindungen und π -Rückbindungen eingehen kann^[2]. Komplexchemische Untersuchungen mit alkylenverbrückten Diphosphorverbindungen $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$ bezogen sich bisher meist auf Verbindungen mit R = Phenyl, seltener mit R = Methyl, und vorwiegend $n = 2$. Durch die Synthese des Methylenbis(dichlorphosphan) **4** konnten die methylenverbrückten Diphosphane verstärkt als Komplexliganden untersucht werden^{[26], [20]}. Die vielfältige Koordinationschemie des Strukturfragments P-CH₂-P zeigt sich in der Fähigkeit, neben ein- und zweikernigen Verbindungen^{[27], [28]} auch Chelatkomplexe^[26] bilden zu können. Besonders das Methylenbis(diphenylphosphan) (dppm) wurde unter diesen Gesichtspunkten eingehend untersucht.

Da die in dieser Arbeit dargestellten 1,3-Diphosphorinane das gleiche Strukturfragment P-CH₂-P aufweisen, sollten ebenfalls ein- bzw. zweikernige Komplexe, sowie Chelat-

verbindungen (für die *cis*-Isomere) möglich sein. Des weiteren ist der Einfluß des Übergangsmetallzentrums auf die Konformation des Heterocyclus von Interesse.

Die vorliegenden Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der 1,3-Diphosphorinane wurden ausschließlich am *cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan **2** mit den Übergangsmetallen Chrom, Molybdän und Wolfram durchgeführt.

2.4.1 Darstellung von Pentacarbonylmetall(0)-Derivaten des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan **2**

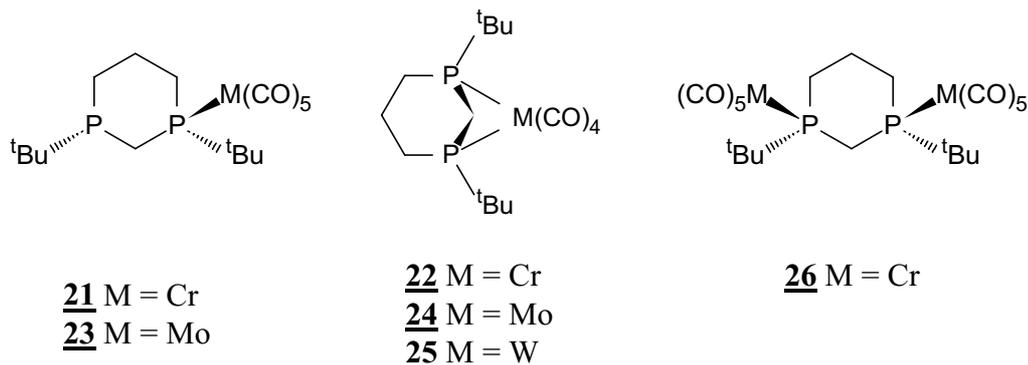
Die ein- und zweikernigen Komplexe wurden über ein indirektes photochemisches Verfahren dargestellt. Das verwendete Metallhexacarbonyl $M(CO)_6$ reagiert mit dem schwachen Donor Tetrahydrofuran (C_4H_8O) unter Bestrahlung mit einer Quecksilber-Tauchlampe zum entsprechenden THF-Derivat, das leicht mit dem Phosphorinanaligen (L) unter Substitution des THF-Moleküls reagiert.



Bei zu langer Bestrahlung des Hexacarbonyls besteht die Möglichkeit der Bildung höhersubstituierter THF-Derivate $M(CO)_{3-0}(THF)_{3+n}$ ($n = 0, 1$), was zu unerwünschten Nebenprodukten führen kann. Durch Einhaltung der Stöchiometrie sollte die Darstellung der ein- und zweikernigen 1,3-Diphosphorinankomplexe von **2** möglich sein.

Bestrahlt man zwei Äquivalente Chromhexacarbonyl in 300 ml Tetrahydrofuran 42 Minuten in einer Belichtungsapparatur, und fügt ein Äquivalent **2**, gelöst in wenig THF, hinzu, so erhält man nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit einem 1:1 Gemisch aus Toluol / PE (30/40) das (*cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan-*P*)pentacarbonylchrom(0) **21** ($\delta_p = 47.2$ (d), -19.4 (d), ${}^2J_{PPCr} = 32.4$ Hz, $r_f = 0.78$) und das (*cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan- κ^2P,P')tetracarbonylchrom(0) **22** ($\delta_p = 44.5$, $r_f = 0.50$).

Das 1H -NMR-Spektrum des 1:1-Komplexes **21** erlaubt nur eine eindeutige Zuordnung der Signale der *tert*-Butylgruppen. Die Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe des λ^3 -Phosphors ($\delta_p = -19.4$) erscheinen als Dublett bei 1.03 ppm. Die Protonen der *tert*-Butylgruppe an dem mit Chrompentacarbonyl koordinierten Phosphoratom zeigen ebenfalls ein Dublett, jedoch bei einer chemischen Verschiebung von 1.20 ppm (selektive Entkopplung des Phosphorsignals bei $\delta_p = 47.2$).



Der Chelatkomplex 22 kann nicht aus dem eingesetzten $(\text{THF})\text{Cr}(\text{CO})_5$ durch zu lange Bestrahlung, also weitere Substitution der Carbonylgruppen, entstanden sein, da hierfür zwingend eine *cis*-Konfiguration der THF-Liganden am Chrom vorliegen müßte^[29]. Der intramolekulare Ringschluß von 21 zu 22 in der Reaktionslösung kann als Erklärung für das Entstehen von 22 dienen. Dieser Komplex wurde auch durch die Umsetzung von 2 mit (2.2.1-Bicycloheptadien)tetracarbonylchrom(0) erhalten (eine ausführliche Charakterisierung von 22 erfolgt in Kapitel 2.4.2).

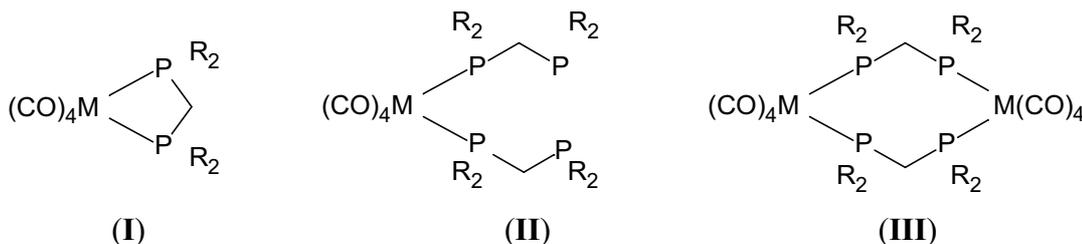
Die Bildung des (*cis*- μ -1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorin- κ^2P,P')-bis[pentacarbonylchrom(0)] 26 kann nicht festgestellt werden, obwohl die doppelt Menge an $(\text{THF})\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplex eingesetzt wurde.

Es ist nahezu sicher, daß der Raumbedarf der *tert*-Butylgruppen im Zusammenhang mit zwei Übergangsmetallpentacarbonylgruppen die Bildung von zweifach koordinierten Verbindungen wie 26 verhindert. Betrachtet man die Struktur des zweikernigen Wolframkomplexes (*cis*- μ -1,3-Diphenyl-5,5-dimethyl-5,1,3-siladiphosphorin- κ^2P,P')-bis[pentacarbonylwolfram(0)]^[11], so erscheint eine ähnliche Anordnung für die entsprechende Di-*tert*-butylverbindung aus sterischen Gründen nicht möglich zu sein (nahezu parallele Anordnung der flachen Phenylringe zwischen den jeweils äquatorial am Phosphor angeordneten Pentacarbonylwolframsubstituenten).

Die Synthese des (*cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorin-*P*)pentacarbonylmolybdän(0) 23 aus dem $(\text{THF})\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Komplex und 2 führt nicht zum gewünschten Produkt. Man erhält, ähnlich wie bei Umsetzung des Chromkomplexes, die Molybdän-tetracarbonylverbindung 24 mit einer chemischen Verschiebung von 25.2 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum. Massenspektrometrische ($m/z = 440$) und IR-spektroskopische Befunde stützen das Ergebnis (s. auch Kapitel 2.4.2).

2.4.2 Darstellung von Tetracarbonylmetall(0)-Derivaten des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosporinan 2

Zur Darstellung der Chelatkomplexe bedient man sich der leicht zugänglichen (2.2.1-Bicycloheptadien)tetracarbonylmetall(0)-Komplexe der Elemente der 6. Nebengruppe. Die Substitution des schwachen π -Akzeptors durch die Diphosporinane findet bereits unter milden Bedingungen statt. Theoretisch können dabei die folgenden Komplexverbindungen entstehen:



Die Umsetzungen des *cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosporinan 2 erfolgten mit äquimolaren Mengen an entsprechender (2.2.1-Bicycloheptadien)tetracarbonylmetall(0)-Verbindung (M = Cr, Mo, W) bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß in Toluol. Bei allen Umsetzungen wurden einkernige Komplexe des Typs (I) erhalten.

Bei der Synthese des (*cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosporinan- κ^2P,P')tetracarbonylchrom(0) 22 erhält man nach Filtration des Reaktionsgemisches über Kieselgur und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit einem 1:1 Gemisch aus Toluol / PE (30/40) 0.10 g (0.25 mmol, 6.3%) reines Produkt. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt für 22 ein Singulett bei 44.5 ppm.

Für die *tert*-Butylgruppen erhält man im ¹H-NMR-Spektrum ein pseudo-Triplett bei 1.16 ppm mit einer Kopplungskonstantensumme von $N = {}^3J_{HP} + {}^5J_{HP} = 15.5$ Hz. Das für den *cis*-Fall zu erwartende pseudo-Quartett für die P-CH₂-P Protonen erscheint bei 1.96 ppm (${}^2J_{HH} = 10.4$ Hz, ${}^2J_{HP} = 7.6$ Hz) und 2.54 ppm (${}^2J_{HH} = 10.4$ Hz, ${}^2J_{HP}$ -Kopplung ist nicht aufgelöst).

Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheint das zentrale Kohlenstoffatom CH₂-CH₂-CH₂ als Singulett bei 20.8 ppm. Das phosphorverbrückende Kohlenstoffatom P-CH₂-P koppelt mit den beiden Phosphoratomen zu einem Triplett 1. Ordnung bei 21.7 ppm (${}^1J_{CP} = 6.8$ Hz). Das pseudo-Triplett bei 25.6 ppm ist den Methylkohlenstoffatomen C(CH₃)₃ zuzuordnen, die Kopplungskonstantensumme $N = {}^2J_{CP} + {}^4J_{CP}$ beträgt 5.6 Hz. Die phosphor gebundenen Kohlenstoffatome P-CH₂-CH₂ zeigen ebenfalls ein pseudo-Triplett bei 32.9 ppm ($N = {}^1J_{CP} + {}^3J_{CP} = 19.0$ Hz). Ein weiteres pseudo-Triplett bilden die quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen bei $\delta_C = 36.1$ ($N = {}^1J_{CP} + {}^3J_{CP} = 20.4$ Hz). Die Resonanzen der Carbonylkohlenstoffe bei 216.0 ppm und 216.2 ppm sind nicht zuzuordnen.

IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen drei Schwingungsbanden für die Carbonylkohlenstoffatome bei 1854.1 cm^{-1} (vs), 1895.7 cm^{-1} (vs, br) und 1991.9 cm^{-1} (vs).

Als weiterer Beweis für die *cis*-Konfiguration des Chelatkomplexes **22** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch flüssig-flüssig Diffusion von Petroleumbenzin (30/40) in Toluol bei -20° C in Form gelber Prismen erhalten werden.

Der Komplex **22** kristallisiert aus Toluol in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die heterocyclische Sechsring-Einheit weist eine energetisch günstige Sesselringkonformation auf. Die Torsionswinkel entlang der P-C-Bindungen zeigen bei gleichen Beträgen und wechselnden Vorzeichen annähernd ideales Verhalten^[30] (s. Tabelle 3).

Tabelle 3: Torsionswinkel der Sechsring-Einheit in **22 [°]**

C(11)-P(2)-C(12)-C(13)	-67.7
C(11)-P(1)-C(14)-C(13)	68.8
C(12)-C(13)-C(14)-P(1)	-47.8
C(14)-C(13)-C(12)-P(2)	47.4
C(14)-P(1)-C(11)-P(2)	-82.3
C(12)-P(2)-C(11)-P(1)	81.9

Die Atome P(2)-C(12)-C(14)-P(1) bilden eine Ebene (Abweichung 0.36 pm) in der die Phosphoratome beide verzerrt tetraedrisch vorliegen (Abbildung 9). Die größte Abweichung vom Tetraederwinkel bilden die Atome C(11)-P(1)-Cr mit einem Winkel von 93.2° . Der Winkel zur Ringeinheit C(11)-P(1)-C(14) beträgt 98° , der zum quartären *tert*-Butylkohlenstoffatom 110.7° [C(11)-P(2)-C(30)]. Eine Aufweitung des Winkels ist an C(13) festzustellen; hier beträgt der Winkel 115.4° . Die Kohlenstoffatome C(11) und C(13) liegen 128.8 pm oberhalb bzw. 55.6 pm unterhalb der beschriebenen Ebene.

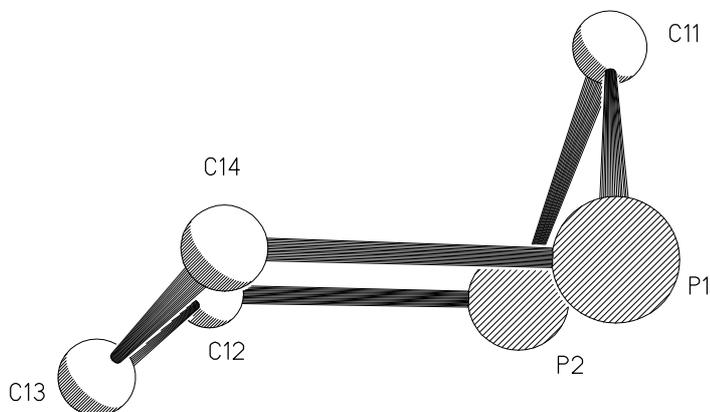


Abbildung 9: Sesselkonformation der Sechsring-Einheit in **22**

Der Chelateffekt wirkt sich am stärksten auf den Winkel der P(1)-C(11)-P(2) Einheit aus. Dieser beträgt 88.9° , ist also annähernd orthogonal. Die gemittelten P-C(11)-Bindungslängen liegen bei 184.1 pm , so daß diese eher im unteren Bereich von P-C-Bindungen anzusiedeln sind (Literaturwert $185.5 \pm 1.9 \text{ pm}^{[31]}$). Die Phosphor-Kohlenstoff Bindungen P(1)-C(14) bzw. P(2)-C(12) sind dagegen noch weiter verkürzt (Mittelwert: 183.0 pm).

Typisch für die Trialkylphosphanchrom(0)-Koordinat ion sind die Bindungslängen der P-Cr-Bindungen (Mittelwert 238.4 pm , Literaturwert $238.9 \pm 6.9 \text{ pm}^{[31]}$).

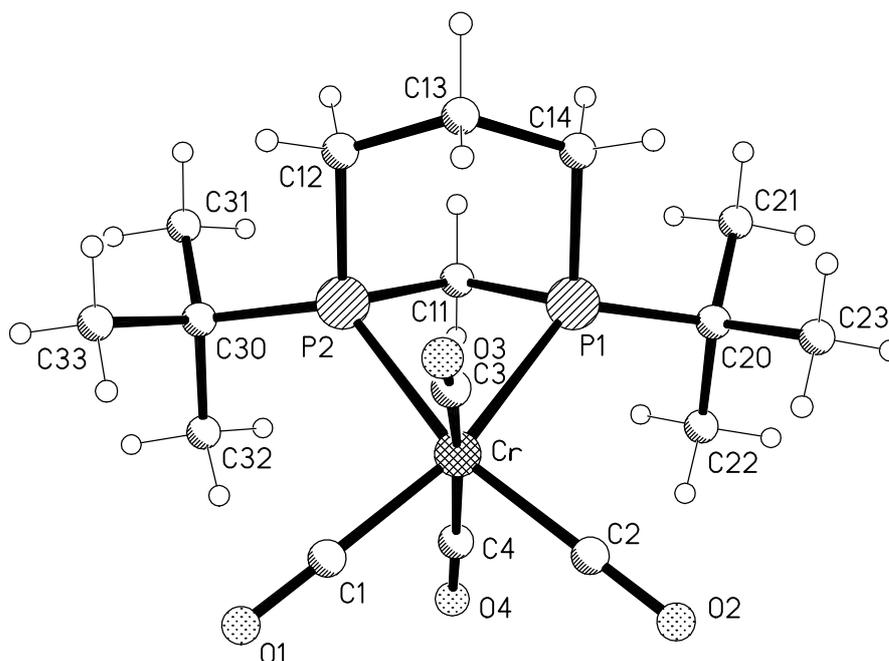


Abbildung 10: Molekülstruktur von 22, willkürliche Atomradien

Die Koordinationssphäre des Chromatoms entspricht einem stark verzerrten Oktaeder. Besonders ausgeprägt ist dies bei dem Winkel P(1)-Cr-P(2) mit einem Winkel von 65.5° . Die übrigen Oktaederwinkel liegen bei $85 \pm 2^\circ$. Die Bindungslängen der Cr-C-Bindungen liegen alle im Bereich des Literaturwertes von $186.6 \pm 3.7^\circ^{[31]}$. Der Faltwinkel zwischen den Ebenen Cr-P(1)-P(2) und C(11)-P(1)-P(2) beträgt 43.2° .

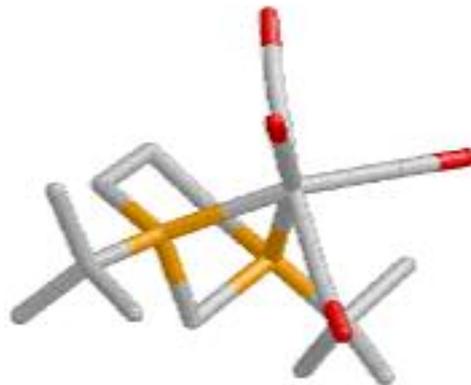
Auffallend ist die Verkürzung der *trans*-ständig zum Phosphanliganden angeordneten Chrom-Kohlenstoff-Bindungen (Cr-C(1), Cr-C(2)). Diese sind im Vergleich zu den *cis*-ständigen Bindungen um etwa 3 pm kürzer. Dies korreliert mit der vergleichsweise schlechteren π -Akzeptorfähigkeit der Phosphoratome. Ebenfalls weichen die Bindungswinkel Cr-C(3)-O(3) und Cr-C(4)-O(4) der *cis*-ständigen Carbonylgruppen mit 172.2° bzw. 173.7° von der linearen Anordnung ab.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von 22

Cr-C(1), Cr-C(2), (<i>trans</i>)	184.1, 184.6
Cr-C(3), Cr-C(4), (<i>cis</i>)	187.9, 187.5
Cr-C(1)-O(1), Cr-C(2)-O(2), (<i>trans</i>)	178.3, 179.6
Cr-C(3)-O(3), Cr-C(4)-O(4), (<i>cis</i>)	172.2, 173.7

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von 22

Cr-C(1)	184.1(4)	P(2)-C(12)	182.9(4)
Cr-C(2)	184.6(5)	P(2)-C(11)	184.6(3)
Cr-C(4)	187.5(4)	P(2)-C(30)	186.1(4)
Cr-C(3)	187.9(3)	C(1)-O(1)	115.5(4)
Cr-P(2)	237.58(12)	C(2)-O(2)	115.1(5)
Cr-P(1)	239.16(11)	C(3)-O(3)	114.6(4)
P(1)-C(14)	183.2(3)	C(4)-O(4)	114.3(5)
P(1)-C(11)	183.6(4)	C(12)-C(13)	153.1(5)
P(1)-C(20)	185.5(4)	C(13)-C(14)	153.3(4)

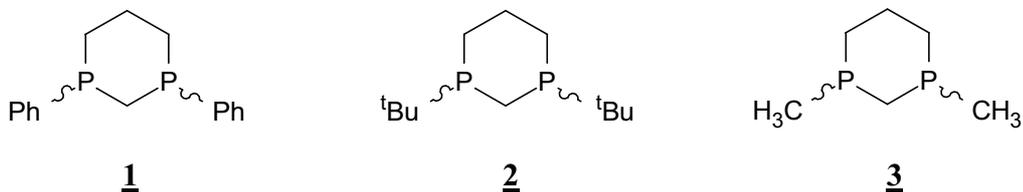

Abbildung 11: Stäbchenmodell Darstellung von 22
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 22

C(1)-Cr-C(2)	97.2(2)	C(14)-P(1)-Cr	116.54(11)
C(1)-Cr-C(4)	84.6(2)	C(11)-P(1)-Cr	93.25(10)
C(2)-Cr-C(4)	86.8(2)	C(20)-P(1)-Cr	127.72(12)
C(1)-Cr-C(3)	85.8(2)	C(12)-P(2)-C(11)	98.3(2)
C(2)-Cr-C(3)	87.6(2)	C(12)-P(2)-C(30)	105.3(2)
C(4)-Cr-C(3)	168.1(2)	C(11)-P(2)-C(30)	110.7(2)
C(1)-Cr-P(2)	98.77(14)	C(12)-P(2)-Cr	116.35(11)
C(2)-Cr-P(2)	163.63(11)	C(11)-P(2)-Cr	93.49(13)
C(4)-Cr-P(2)	91.1(2)	C(30)-P(2)-Cr	127.8(2)
C(3)-Cr-P(2)	97.15(10)	O(1)-C(1)-Cr	178.3(3)

C(1)-Cr-P(1)	163.62(13)	O(2)-C(2)-Cr	179.6(4)
C(2)-Cr-P(1)	98.28(12)	O(3)-C(3)-Cr	172.2(3)
C(4)-Cr-P(1)	90.96(12)	O(4)-C(4)-Cr	173.7(3)
C(3)-Cr-P(1)	100.21(10)	P(1)-C(11)-P(2)	88.92(14)
C(14)-P(1)-C(11)	98.0(2)	C(13)-C(12)-P(2)	113.1(2)
C(14)-P(1)-C(20)	105.6(2)	C(12)-C(13)-C(14)	115.4(3)
C(11)-P(1)-C(20)	110.6(2)	C(13)-C(14)-P(1)	112.7(2)

3 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und den Reaktionen von 1,3-Diphosphorinanen, wobei im speziellen auf folgende Ringsysteme eingegangen wird:



Der Ringaufbau erfolgt in Anlehnung an Arbeiten von SCHMIDBAUR et al.^[4] durch die Reaktion von Methylenebis(lithio(organo)phosphanen) und 1,3-Dichlorpropan, wobei die Ausbeuten generell bei über 90% liegen.

Daher bestand ein Ziel dieser Arbeit in der Synthese der benötigten Methylenebis-(organophosphane). Es wurde ein Syntheseweg zur Darstellung des Methylenebis-(phenylphosphan) **6** aus PhPCl₂ in Anlehnung an Arbeiten von STELZER^[10] untersucht. Die Darstellung des Methylenebis(methylphosphan) **9** wurde über eine Schutzgruppensynthese mit N,N'-Diethylaminotrimethylsilan nach KRAWIETZ^[11] durchgeführt.

Die heterocyclischen Systeme fallen in Form ihrer *cis*- und *trans*-Isomeren an. Es sollte untersucht werden, ob die Diastereomerenmischungen mit Hilfe der „Borane-Methode“ zu trennen sind. Hierzu können allerdings im Rahmen dieser Arbeit keine endgültigen Aussagen gemacht werden.

Um Aussagen über die Ausgangskonfiguration der Ringverbindungen machen zu können, wurden die entsprechenden Borane, Sulfide und Oxide synthetisiert. Dabei stellt sich heraus, daß die Zuordnung der *cis*- / *trans*-Isomere generell über die Signalaufspaltung im ¹H-NMR-Spektrum der phosphorverbrückenden Methyleneprotonen P-CH₂-P erfolgen kann (AB-Quartett-Aufspaltung für die *cis*-Isomere, Triplets erster Ordnung für die *trans*-Verbindungen).

Das Komplexierungsverhalten des *cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinans **2** wurde an Carbonylkomplexen in Reaktionen mit (THF)M(CO)₅ und (C₇H₈)M(CO)₄ der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram untersucht. Hierbei stellt sich heraus, daß die Darstellung der zweikernigen Komplexe aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

Durch die Röntgenstrukturanalyse des (*cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan-κ²P,P')tetracarbonylchrom(0) **22** werden weitere Erkenntnisse über die sterischen Verhältnisse in *tert*-Butylsubstituierten 1,3-Diphosphorinanen erhalten.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Betrachtungen

4.1.1 Arbeitstechniken und Geräte

Die durchgeführten Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, in konventionellen Glasschliffapparaturen unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Vor der Benutzung wurden die Apparaturen evakuiert, mit einer Heißluftpistole ausgeheizt und mit Stickstoff als Schutzgas (nachgereinigt über einen beheizten BTS-Katalysator der Firma *BASF* und anschließender Trocknung mit Silicagel) belüftet.

4.1.2 Meßmethoden und Geräte

Die **Elementaranalysen** sind im Analysenlabor des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig angefertigt worden.

Die **Infrarotspektren** wurden auf einem Spektrometer vom Typ FTS 165 der Firma *Biorad* als KBr-Presslinge im Bereich von $\nu = 4000 - 220 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Angabe von Schwingungsbanden beschränkt sich hierbei auf eine Auswahl des CO-Bereiches für die Übergangsmetallkomplexe.

Die **Kernresonanzspektren** sind mit einem *Bruker AC-200* aufgenommen worden.

^1H -NMR: Meßfrequenz 200.1 MHz; als Referenz diente TMS ($\delta_{\text{H}} = 0$) oder das Restprotonensignal des deuterierten Lösemittels (Chloroform- D_1 : $\delta_{\text{H}} = 7.25$; Benzol- D_6 : $\delta_{\text{H}} = 7.15$).

^{13}C -NMR: Meßfrequenz 50.32 MHz; als Referenz diente das ^{13}C -NMR-Signal des deuterierten Lösemittels (Chloroform- D_1 : $\delta_{\text{C}} = 77.05$; Benzol- D_6 : $\delta_{\text{C}} = 128.0$).

^{31}P -NMR: Meßfrequenz 81.0 MHz; Bei diesen Messungen wurde 85%ige Phosphorsäure (extern) als Standard benutzt.

Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren sind unter Protonenbreitbandentkopplung aufgenommen worden. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, wobei Hochfeldverschiebungen gegenüber den Standards mit negativem, Tieffeldverschiebungen mit positivem Vorzeichen versehen sind. Als deuteriertes Lösemittel wurde i.a. CDCl_3 verwendet. Andere Messungen wurden in Toluol, Dichlormethan, Petroleumbenzin (PE 30/40) oder Tetrahydrofuran durchgeführt. Hierbei diente der ^2H -Kern einer C_6D_6 -Kapillaren als Locksubstanz (extern).

Bei der Auswertung der ^1H -NMR-Spektren sind die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen $\text{P-CH}_2\text{-P}$ und die $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten nach den Regeln für AB-Systeme^[23] aus dem $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum berechnet worden. Die weiteren Werte wurden aus dem ^1H -NMR-Spektrum entnommen.

Die **Massenspektren** sind mit einem Spektrometer des Typs MAT 8430 der Firma *Finigan* aufgenommen worden. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (EI) bei einer Energie von 70 eV.

Für **Photoreaktionen** wurde eine Quecksilber-Tauchlampe (TQ 150; $\lambda = 200\text{-}600\text{ nm}$) mit Quarzglaseinsatz der Firma *Heraeus* verwendet.

Die **Röntgenstrukturanalyse** wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer P4 der Firma *Stoe STADI-4* mit monochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71.073\text{ pm}$) bei -130° C im ω/θ -Scan Modus durchgeführt.

Die **Schmelz-** bzw. **Zersetzungspunkte** der festen Substanzen sind mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur „530 Melting Point“ der Firma *Büchi* gemessen worden. Der erhaltenen Werte sind nicht korrigiert.

4.1.3 Chemikalien

Die verwendeten Lösemittel sind vor der Verwendung nach den üblichen Methoden^[32] getrocknet und über Molsieb in Braunglasflaschen gelagert worden.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (70-230 mesh) der Firma *Merck* und für die dünnenschichtchromatographischen Untersuchungen fertige DC-Karten mit UV-Indikator der Firma *Macherey-Nagel* verwendet.

Folgende Chemikalien waren käuflich erhältlich:

Metallhexacarbonyle (Cr, Mo und W, *Merck*), HCl (1 M Diethyletherlösung, *Sigma-Aldrich*), $(\text{CH}_3)_2\text{S-BH}_3$ (2 M Tetrahydrofuranlösung, *Aldrich*), *n*-BuLi (1.6 M Hexanlösung, *Merck*), $(\text{ClCH}_2)_2\text{CH}_2$ (*Fluka*).

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

$^n\text{Bu}_3\text{SnH}$ ^[33], (2.2.1-Bicycloheptadien)tetracarbonylmetall(0)-Komplexe von Chrom, Molybdän^[34] und Wolfram^[35].

4.1.4 Entsorgung

Die Entsorgung wurde ausschließlich im Laborabzug mit der entsprechenden Schutzkleidung, unter Berücksichtigung gültiger Rechtsvorschriften durchgeführt.

Die Lösungsmittel wurden, wenn sie nicht destillativ gereinigt oder getrennt werden konnten, in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt.

Schwermetalle wurden in die entsprechenden Sulfide bzw. Oxide überführt und nach Trocknung den Feststoffabfällen zugeführt. Verbrauchtes Kieselgel wurde vom Lösungsmittel befreit und in gesonderten Feststoffbehältern gelagert.

Alkalimetallreste aus Reaktionsrückständen und der Lösungsmittelaufbereitung wurden mit Isopropanol oder Ethanol in die Alkoholate überführt und anschließend unter Kühlung neutralisiert.

Die Phosphane und Reaktionsrückstände wurden entweder vorsichtig mit einer Brom / Dichlormethanolösung versetzt und anschließend den Lösungsmittelabfällen zugeführt oder durch Zugabe von Königswasser vernichtet und anschließend neutralisiert.

4.2 Beschreibung der Versuche

4.2.1 *Synthese von 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan 1*

Synthese von Phenylphosphan 5 mit Lithiumaluminiumhydrid

Man legt 37.95 g (1.0 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 700 ml Diethylether vor, und kühlt die Lösung auf -20°C . Innerhalb von ca. 2 Stunden werden 90 ml Dichlorphenylphosphan (118.7 g, 0.66 mol) gelöst in 100 ml Diethylether zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und kocht 2 Stunden unter Rückfluß.

Das Reaktionsgemisch wird unter Eisbadkühlung vorsichtig mit einer Suspension aus 300 g Ammoniumchlorid und 450 ml Wasser versetzt. Es wird über wenig Kieselgur filtriert, die wäßrige Phase abgetrennt, und die organische Phase über K_2CO_3 getrocknet.

Der Ether wird im Vakuum entfernt und das Produkt bei 54°C / 21 mbar destilliert. Man erhält 31.14 g (0.283 mol, 42.9%) Phenylphosphan 5.

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -121.6$ (s)^[5].

Synthese von Phenylphosphan 5 mit Diphenylsilan

Man legt 90.0 ml (118.7 g, 0.66 mol) Dichlorphenylphosphan und 121.8 ml (121.65 g, 0.66 mol) Diphenylsilan vor und erhitzt die Lösung 3 Stunden bei 200°C .

Ab einer Temperatur von ca. 150°C färbt sich die vorher farblose Lösung fluoreszierend gelb und nach 1 Stunde beginnt eine merkliche HCl-Entwicklung. Es wird so lange unter Rückfluß erhitzt, bis keine HCl-Entwicklung mehr feststellbar ist (ca. 2 Stunden).

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden sofort 70 ml entgastes Ethanol unter starkem Rühren zugetropft, wobei sich die Lösung auf ca. 60°C erwärmt.

Anschließende Destillation bei 54°C / 21 mbar ergibt 44.57 g (0.405 mol, 61.3%) Phenylphosphan 5.

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -121.6$ (s)^[5].

Synthese von Metylenbis(phenylphosphan) 6

Man legt 52.57 g (0.477 mol) Phenylphosphan 5 und 20.38 ml (0.239 mol) Dichlormethan in 500 ml Dimethylformamid vor und gibt innerhalb von 45 Minuten 71 ml 56%ige wäßrige KOH-Lösung unter Eisbadkühlung hinzu. Hierbei färbt sich die Lösung gelb. Es wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Entfärbung zu beobachten ist.

Es wird mit 400 ml entgastem Wasser hydrolysiert und drei mal mit 150 ml Petroleumbenzin (30/40) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Anschließende fraktionierende Destillation ergibt bei 130-140° C / 0.5 mbar Kopftemperatur 21.30 g (0.092 mol, 38.4%) Metylenbis(phenylphosphan) 6.

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -56.3 / -57.6$ (s)^[10] für *meso*-Form und Racemat.

Synthese von 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan 1

Man löst 21.3 g (0.092 mol) Metylenbis(phenylphosphan) 6 und 10.36 g (0.092 mol) 1,3-Dichlorpropan in 150 ml Diethylether und gibt innerhalb von 40 Minuten unter Eisbadkühlung 118 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan) hinzu. Nach beendeter Zugabe entfernt man die Kühlung und läßt bei Raumtemperatur rühren. Bei nicht vollständigem Umsatz kann 1 Stunden bei 60° C erhitzt werden.

Die Reaktionslösung wird im Vakuum von den flüchtigen Anteilen befreit und 1 Stunden mit 80 ml Toluol ausgerührt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird über Kieselgur abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit Diethylether an einer kurzen Kieselgelsäule chromatographisch aufgereinigt.

Nach Trocknung im Hochvakuum verbleiben 23.9 g (0.877 mol, 95.4%) 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan 1.

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -33.4$ (s, *cis*-Isomer) / -34.5 (s, *trans*-Isomer)^[4].

4.2.2 *Synthese von 1,3-Di-tert-butyl-1,3-Diphosphorinan 2*

Synthese von Metylenbis(dichlorphosphan) 4

54.0 g (2.0 mol) Aluminiumgrieß, der 12 Stunden bei 120° C und 0.1 mbar getrocknet wurde, werden mit ca. 70 ml (93.52 g, 1.1 mol) Dichlormethan überschichtet und mit 10 ml (24.95 g, 0.14 mol) Dibrommethan versetzt. Sollte die Reaktion auch bei Erwärmung nicht starten, kann der Reaktionsbeginn durch die Zugabe von Dibrommethan (oder wenig Brom) erreicht werden.

Nach dem „Anspringen“ der Reaktion werden 430 ml (574.48 g, 6.76 mol) Dichlormethan so zugetropft, daß die Reaktionslösung am Sieden gehalten wird.

Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 120 Stunden unter Rückfluß gerührt.

Es entsteht eine graue Suspension mit einem öligen Film an der Oberfläche, zu der nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur 174 ml (274.54 g, 2.0 mol) Phosphortrichlorid in 400 ml Dichlormethan so zugetropft werden, daß die Reaktionslösung refluxiert. Nach Abkühlung versetzt man mit 183 ml (306.53 g, 2.0 mol) Phosphoroxychlorid und 149.1 g (2.0 mol) Kaliumchlorid. Es wird 2 Stunden auf Rückfluß erwärmt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Das Dichlormethan wird bei Normdruck soweit wie möglich abdestilliert, anschließend extrahiert man dreimal mit je 250 ml Petroleumbenzin (40/65). Die vereinigten organischen Phasen werden vom Petroleumbenzin befreit und der gelblich ölige Rückstand fraktioniert.

Man erhält bei 42° C / 0.05 mbar (54° C / 1 mbar^[15]) 43.43 g (0.199 mol; 20.0%) reines Methylenbis(dichlorphosphan) **4**.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 175.3 (s) in CDCl₃^[15].

*Synthese von Methylenbis(tert-butylchlorphosphan) **7***

Man überschichtet 14.58 g (0.6 mol) getrocknete Magnesiumspäne mit 60 ml Diethylether und startet die Reaktion durch Zugabe von 5.54 g *tert*-Butylchlorid. Nach Anspringen der Reaktion werden weitere 50.0 g *tert*-Butylchlorid (gesamt 55.54 g, 0.6 mol) gelöst in 100 ml Diethylether so zugetropft, daß die Lösung siedet. Nach beendeter Zugabe wird so lange erhitzt, bis fast kein Metall mehr in der Reaktionslösung vorhanden ist (Dauer etwa 1 Stunde).

Die GRIGNARD-Lösung wird mit 50 ml Diethylether verdünnt, auf -20° C gekühlt und mit 40.9 g (0.19 mol) Methylenbis(dichlorphosphan) **4**, gelöst in 300 ml Diethylether, versetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend filtriert man das Magnesiumchlorid über Kieselgur ab und entfernt den Diethylether im Vakuum.

Man erhält 35.2 g (0.135 mol, 71.0%) Methylenbis(*tert*-butylchlorphosphan) **7**, das nicht weiter aufgereinigt und direkt zum Methylenbis(*tert*-butylphosphan) **8** umgesetzt wird.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 114.7 / 115.7 (s)^[18] für *meso*-Form und Racemat.

*Synthese von Methylenbis(tert-butylphosphan) **8** mit Tri-*n*-butylstannan*

Zu 30.27 g (0.12 mol) Methylenbis(*tert*-butylchlorphosphan) **7** werden bei -20° C innerhalb von 1.5 Stunden 72.77 g (0.25 mol) Tri-*n*-butylstannan getropft. Die Lösung

schäumt dabei auf und es läßt sich eine Trübung feststellen. Es wird 12 Stunden bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz gerührt.

Zur Reinigung wird fraktionierend destilliert, da auf Grund der unterschiedlichen Siedepunkte eine Trennung möglich sein sollte: Die Trennung der Substanzen läßt sich jedoch nur sehr schlecht auf destillativem Weg erreichen.

Tabelle 7: Siedebereiche der Reaktanden und Produkte bei der Reduktion von 7 mit Tri-*n*-butylzinnhydrid

Substanz	Siedebereich [° C]	Druck [mbar]
n-Bu ₃ SnH	46 - 49	0.24
n-Bu ₃ SnCl	86	0.13
<u>7</u> ^[8]	74	0.1
<u>8</u> ^[8]	61	2.0

Man erhält 6.17 g (32.1 mmol, 27.7%) Methylenbis(*tert*-butylphosphan) 8.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -26.1 / -27.4 (s)^[8] für *meso*-Form und Racemat.

Synthese von Methylenbis(tert-butylphosphan) 8 mit Lithiumaluminiumhydrid

Man gibt innerhalb von 1 Stunden 30.0 g (0.115 mol) Methylenbis(*tert*-butylchlorphosphan) 7 gelöst in 100 ml Diethylether bei 0° C zu einer kräftig gerührten Suspension aus 8.3 g Lithiumaluminiumhydrid (0.22 mol) in 500 ml Diethylether. Nach 12 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird unter Eiskühlung mit 100 ml entgastem Wasser hydrolysiert und noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase noch drei mal mit je 50 ml Diethylether und trocknet die vereinigten Etherphasen über Natriumsulfat.

Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird fraktioniert destilliert. Man erhält bei 61° C / 2 mbar 20.44 g (0.106 mol, 92.2%) Methylenbis(*tert*-butylphosphan) 8.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -26.1 / -27.4 (s)^[8] für *meso*-Form und Racemat.

Synthese von 1,3-Di-tert-butyl-1,3-diphosporinan 2

Es werden 11.54 g (60 mmol) Methylenbis(*tert*-butylphosphan) 8 in 100 ml Tetrahydrofuran mit 6.78 g (60 mmol) 1,3-Dichlorpropan vorgelegt, und zügig bei 0° C mit 75 ml (120 mmol) *n*-BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan) versetzt. Man rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und rührt den Rückstand 1 Stunde mit 20 ml Toluol aus. Nach Filtration über eine sehr kurze Kieselgelschicht wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Nach der Aufarbeitung erhält man 12.76 g (54.9 mmol, 91.5%) 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosporinan 2 als öliges *cis*- / *trans*-Diastereomerenmisch im Verhältnis 24:1. Die

Entfernung des *trans*-Isomers ($\delta_p = -15.1$) aus dem Gemisch kann säulenchromatographisch an Kieselgel / Toluol durchgeführt werden. Auf Grund der geringen Menge läßt es sich jedoch nicht isolieren.

***cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan 2**

Summenformel:	$C_{12}H_{26}P_2$
Molekulargewicht:	232.286 g/mol
^{31}P -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = -11.9$ (s).
1H -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 0.65-0.85$ (m, CH_2 , Zuordnung nicht möglich), 0.95 („t“, $C(CH_3)_3$, $^3J_{HP} + ^5J_{HP} = 12.3$ Hz), 1.00-1.30 (m, CH_2 , Zuordnung nicht möglich), 1.30-1.50 (m, CH_2 , Zuordnung nicht möglich).

4.2.3 Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorinan 3

Synthese von Methylenbis(chlordiethylaminophosphan) 10

Man legt 21.8 g (0.1 mol) Methylenbis(dichlorphosphan) 4 gelöst in 200 ml Dichlormethan vor und tropft bei $-40^\circ C$ vorsichtig 29.06 g (0.2 mol) N,N-Diethyltrimethylsilylamin innerhalb von 35 Minuten hinzu. Hierbei färbt sich die klare Lösung gelb. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und 12 Stunden gerührt.

Die flüchtigen Anteile werden im Vakuum ($30^\circ C / 0.01$ mbar) entfernt. Man erhält 26.19 g (0.09 mol, 90%) Methylenbis(chlordiethylaminophosphan) 10.

Aufgrund der Tatsache, das NMR-spektroskopisch weder Edukt, noch Nebenprodukte nachzuweisen sind, wird das Produkt ungereinigt weiter umgesetzt. Die Destillation des Produktes ist mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden.

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 133.3$ (s, Racemat) / 135.1 (s, *meso*-Form)^[20]

Synthese von Methylenbis[diethylamino(methyl)phosphan] 11

Man legt 11.41 g (39.2 mmol) Methylenbis(chlordiethylaminophosphan) 10 gelöst in 170 ml Diethylether vor und tropft bei $-50^\circ C$ innerhalb von 40 Minuten 27 ml (81.0 mmol) 3M Methylmagnesiumchloridlösung in Tetrahydrofuran zu. Nach beendeter Zugabe erwärmt man auf Raumtemperatur und rührt eine weitere Stunde. Der ausgefallene Feststoff wird über Kieselgur abfiltriert, mit Diethylether gespült und das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit.

Man erhält 9.47 g (37.8 mmol, 95%) farbloses Methylenbis[diethylamino(methyl)phosphan] 11. Bei Bedarf kann das Produkt in einer Kugelrohrdestillationsapparatur ($120^\circ C / 0.5$ mbar) destilliert werden.

Methylenbis[diethylamino(methyl)phosphan] 11Summenformel: $C_{11}H_{26}N_2P_2$

Molekulargewicht: 248.288 g/mol.

Siedepunkt: 120° C / 0.5 mbar.

 ^{31}P -NMR (Aceton- D_6): $\delta = 40.6$ (s) / $\delta = 40.1$ (s) für *meso*-Form und Racemat. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 36.7 (t, P- CH_2 -P, $^1J_{CP} = 27.1$ Hz), 36.2 (t, P- CH_2 -P, $^1J_{CP} = 27.8$ Hz), 15.9 („d“, P- CH_3 , $^1J_{CP} + ^3J_{CP} = 75.2$ Hz), 15.8 („d“, P- CH_3 , $^1J_{CP} + ^3J_{CP} = 74.7$ Hz), 44.3 (s, P- CH_2CH_3), 43.3 („t“, P- CH_2CH_3 , $^2J_{CP} + ^4J_{CP} = 14.2$ Hz), 15.6 (s, P- CH_2CH_3), 15.4 (s, P- CH_2CH_3). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.02 (td, P- $CH_2CH^*_3$, 12 H, $^3J_{HH} = 7.1$, $^4J_{PH} = 1.0$ Hz), 1.04 (t, P- CH_2CH_3 , 12 H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz), 1.77 (t, P- CH_2 -P, 2 H, $^2J_{PH} = 2.0$ Hz, Racemat), 1.16 („t“, P- CH_3 , 6 H, $^2J_{PH} + ^4J_{PH} = 7.1$ Hz), 1.49-1.59 (m, P- CH_2 -P, 2 H, *meso*-Form), 2.58 (q, P- CH_2CH_3 , 8 H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz), 2.94 (qd, P- $CH^*_2CH_3$, 8 H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, $^3J_{PH} = 2.3$ Hz).MS [EI, m/z(%): 250 $[M]^+$ (4%), 190 $[(Et_2N)_2PCH_3]^+$ (6%), 179 $[M-Et_2N+H]^+$ (57%), 175 $[(Et_2N)_2P]^+$ (32%), 132 $[M-(CH_3)(Et_2N)PH]^+$ (22%), 119 $[(CH_3)(Et_2N)PH]^+$ (19%), 118 $[(CH_3)(Et_2N)P]^+$ (100%), 108 $[(CH_3)HPCH_2PH(CH_3)]^+$ (4%), 104 $[M-2Et_2NH]^+$ (47%), 72 $[Et_2N]^+$ (18%).**Synthese von Methylenbis(methylchlorphosphan) 12**

Man legt 200 ml 1M etherische Salzsäurelösung (200 mmol) bei -50° C vor und tropft innerhalb von 10 Minuten 12.38 g (49.5 mmol) Methylenbis[diethylamino(methyl)phosphan] 11 gelöst in 20 ml Diethylether hinzu. Nach beendeter Zugabe erwärmt man auf Raumtemperatur und rührt weitere 12 Stunden. Es wird über Kieselgur filtriert, mit Diethylether gespült und das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit.

Man erhält 3.40 g (19.2 mmol; 38%) Methylenbis(methylchlorphosphan) 12.

 ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 97.4$ (s) / $\delta = 96.1$ (s)^[9] für *meso*-Form und Racemat.**Synthese von Methylenbis(methylphosphan) 9**

Bei -20° C werden 2.54 g (14.4 mmol) Methylenbis(methylchlorphosphan) 12 vorgelegt und innerhalb von 10 Minuten mit 8.73 g (30 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid unter Rühren versetzt. Bei der Zugabe schäumt die Lösung auf und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Man erwärmt auf Raumtemperatur und rührt anschließend weitere 12 Stunden.

Bei der Destillation aus dem Reaktionsgemisch erhält man 0.75 g (7.0 mmol, 48%) Methylenbis(methylphosphan) **9**.

Tabelle 8: Siedebereiche der Reaktanden und Produkte bei der Reduktion von **12** mit Tri-*n*-butylzinnhydrid

Substanz	Siedebereich [° C]	Druck [mbar]
n-Bu ₃ SnH	46 - 49	0.24
n-Bu ₃ SnCl	86	0.13
9 ^[8]	78	28

³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -85.5 (s) / -88.9 (s)^[8] für *meso*-Form und Racemat.

Synthese des 1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorinan **3**

Es werden 3.64 g (33.7 mmol) Methylenbis(methylphosphan) **9** in 40 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und mit 3.81 g (33.7 mmol) 1,3-Dichlorpropan versetzt. Unter Eisbadkühlung werden innerhalb von 35 Minuten 43 ml (68 mmol) einer 1.6M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan zugetropft.

Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und 3 Stunden unter den gleichen Bedingungen rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit 10 ml Toluol ausgerührt. Da ausgefallene Lithiumchlorid wird über Kieselgur abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit Diethylether erhält man 3.0 g (20.2 mmol, 60%) eines *cis*- / *trans*-Gemisches von 1,3-Dimethyl-1,3-diphosphorinan **3**.

³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -49.1 (s, *trans*-Isomer) / -53.5 (s, *cis*-Isomer).

4.2.4 Versuche zur Borankomplexierung

Synthese von 1,3-Diphenyl-1,3-diboran-1,3-diphosphorinan **15**

Man legt 12.0 g (43.9 mmol) 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan *cis*- / *trans*-Gemisch in 175 ml Tetrahydrofuran vor und versetzt bei Raumtemperatur mit 44 ml (88.0 mmol) einer Dimethylsulfid-Borankomplex-Lösung (2 M in Tetrahydrofuran). Die Lösung trübt sich bei Zugabe der Komplexlösung und erwärmt sich leicht. Es wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird in 100 ml Diethylether ausgerührt und der Feststoff abfiltriert. Das Filtrat enthält noch beide Isomere.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 9.0 (m, *trans*-Isomer) / 16.0 (m, *cis*-Isomer)^[11].

*Synthese von 1,3-Di-tert-butyl-1,3-diboran-1,3-diphosphorinan **16***

Es werden 1.52 g (6.5 mmol) *cis*-1,3-Di-tert-butyl-1,3-diphosphorinan **2** in 50 ml abs. Tetrahydrofuran vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 6.5 ml (13.0 mmol) einer Dimethylsulfid-Borankomplex-Lösung (2 M in Tetrahydrofuran) versetzt, wobei die Reaktionslösung kurz aufschäumt. Es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt, der Rückstand in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung über eine kurze Kieselgelschicht filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der weiße Rückstand mit 10 ml Diethylether ausgerührt.

Man erhält 0.41 g (1.57 mmol, 24%) 1,3-Di-tert-butyl-1,3-diboran-1,3-diphosphorinan **16**, wobei die Mutterlauge noch Boranaddukt enthält.

cis**-1,3-Di-tert-butyl-1,3-diboran-1,3-diphosphorinan **16

Summenformel:	$C_{12}H_{32}P_2B_2$
Molekulargewicht:	259.956 g/mol.
Schmelzpunkt:	184° C (Zersetzung).
^{31}P -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 25.42$ (m).
^{13}C -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 7.3$ (t, P-CH ₂ -P, $^1J_{CP} = 16.4$ Hz), 16.0 (t, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ , $^2J_{CP} = 3.3$ Hz), 18.1 („qui“, P-CH ₂ -CH ₂ , $^1J_{CP} + ^3J_{CP} = 33.2$ Hz), 24.4 (s, C(CH ₃) ₃), 29.1 („qui“, C(CH ₃) ₃ , $^1J_{CP} + ^3J_{CP} = 32.5$ Hz).
1H -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 1.13$ (d, C(CH ₃) ₃ , 18 H, $^3J_{HP} = 14.1$ Hz), 1.40-2.41 (m, CH ₂ , 8 H, Zuordnung nicht möglich).

*Spaltung des cis-Borankomplexes **16** mit Morpholin*

0.14 g (0.5 mmol) 1,3-Di-tert-butyl-1,3-diboran-1,3-diphosphorinan **16** werden mit 10 ml Morpholin (0.1 mol, Überschuß) versetzt und 2 Stunden bei 50° C gerührt.

Es wird im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit und 1 Stunde mit 5 ml Petroleumbenzin (30/40) ausgerührt. Der Morpholin-Borankomplex wird als farbloser Feststoff abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält mit einer Ausbeute von 77.5% 90 mg (0.38 mmol) *cis*-1,3-Di-tert-butyl-1,3-diphosphorinan **2**.

4.2.5 Versuche zum Oxidationsverhalten von 1,3-Diphosphorinanen

Synthese von 1,3-Diphenyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan 17

Man löst 0.77 g (2.8 mmol) 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan 1 in 30 ml abs. Toluol und fügt 0.18 g (5.6 mmol) elementaren Schwefel hinzu. Es wird 2 Stunden unter Rückfluß gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule vorgereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man 0.80 g (2.4 mmol, 84.9%) 1,3-Diphenyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan 17 als *cis*- / *trans*-Gemisch.

Die Trennung der Isomere gelingt über präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel. Man erhält das *cis*-Isomer ($r_f=0.30$) als weißen Feststoff, das *trans*-Isomer ($r_f=0.57$) als gelbliches Öl.

cis-1,3-Diphenyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan 17

Summenformel:	$C_{16}H_{18}P_2S_2$
Molekulargewicht:	336.398 g/mol.
Schmelzpunkt:	189° C.
^{31}P -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 31.3$ (s).
^{13}C -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 15.3$ (t, $CH_2-CH_2CH_2$, $^2J_{CP}$ nicht aufgelöst), 32.1 („qui“, P- CH_2-CH_2 , $^1J_{CP}+^3J_{CP} = 57.2$ Hz), 36.0 (t, P- CH_2-P , $^1J_{CP}=35.3$ Hz).
1H -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 2.10-2.40$ (m, $CH_2-CH_2-CH_2$, 2 H, Zuordnung nicht möglich), 2.40-2.68 (m, $CH_2-CH_2-CH_2$, 2 H, Zuordnung nicht möglich), 2.76 („q“, P- CH_2-P , 1 H, $^2J_{HH} = 14.5$ Hz), 3.16 („q“, P- CH_2-P , 1 H, $^2J_{HH} = 14.5$ Hz, $^2J_{HP} = 10.2$ Hz), 3.00-3.20 (m, $CH_2-CH_2-CH_2$, 2 H, Zuordnung nicht möglich), 7.30-7.50 (m, 6 H, <i>o</i> -, <i>p</i> - C_6H_5), 7.70-7.90 (m, 4 H, <i>m</i> - C_6H_5).
MS [EI, m/z(%):	336 [M^+ , 27], 303 [M^+-S , 20], 227 [M^+-S-Ph , 9], 91 [$PhCH_2^+$, 100].

trans-1,3-Diphenyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan 17

^{31}P -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 33.1$ (s).
1H -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 3.17$ (t, P- CH_2-P , 2 H, $^2J_{HH} = 13.5$ Hz), 7.45-7.65 (m, 6 H, <i>o</i> -, <i>p</i> - C_6H_5), 7.85-8.01 (m, 4 H, <i>m</i> - C_6H_5).

*Synthese von 1,3-Diphenyl-1,3-dioxo-1,3-diphosphorinan **18***

Man legt 0.70 g (3.7 mmol) 1,3-Diphenyl-1,3-diphosphorinan gelöst in 30 ml Dichlormethan vor und kühlt die Reaktionslösung auf 0° C. Es wird tropfenweise mit 2.0 g (Überschuß) 35%iger Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man trocknet mit Natriumsulfat, filtriert über Kieselgur und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

Es werden 0.70 g (2.3 mmol, 62.2%) 1,3-Diphenyl-1,3-dioxo-1,3-diphosphorinan **18** als *cis* / *trans*-Gemisch erhalten, das sich chromatographisch nicht weiter auftrennen läßt.

³¹P-NMR (Dichlormethan/C₆D₆): δ = 33.1 (s, *trans*-Isomer) / 31.8 (s, *cis*-Isomer).

*Synthese von cis-1,3-Di-tert-butyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan **19***

Man löst 1.16 g (5.0 mmol) 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan **2** in 40 ml Toluol und versetzt mit 0.32 g (1.0 mmol) elementarem Schwefel. Nach 3stündigem Rühren unter Rückfluß werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Diethylether 1 Stunde ausgerührt.

Nach der Filtration erhält man 0.73 g (2.5 mmol, 50%) des reinen *cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan **19**.

cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-dithio-1,3-diphosphorinan **19*

Summenformel: C₁₂H₂₆P₂S₂

Molekulargewicht: 296.418 g/mol.

Schmelzpunkt: 176° C (Zersetzung).

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 52.4 (s).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.6 (t, CH₂-CH₂-CH₂, ²J_{CP} = 5.4 Hz), 21.7 (t, P-CH₂-P, ¹J_{CP} = 31.3 Hz), 24.1 (s, C(CH₃)₃), 26.8 („qui“, P-CH₂-CH₂, ¹J_{CP}+³J_{CP} = 50.0 Hz), 35.2 („qui“, C(CH₃)₃, ¹J_{CP}+³J_{CP} = 52.9 Hz).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18 (d, C(CH₃)₃, 18 H, ³J_{HP} = 16.9 Hz), 1.80-2.45 (m, CH₂-CH₂-CH₂, 4 H, Zuordnung nicht möglich), 1.93 („q“, P-CH₂-P, 1 H, ²J_{HH} = 12.6 Hz, ⁴J_{HH} = 3.6 Hz, ²J_{HP} nicht aufgelöst), 2.61 („q“, P-CH₂-P, 1 H, ²J_{HH} = 12.6 Hz, ²J_{HP} = 9.2 Hz), 2.85-3.10 (m, CH₂-CH₂-CH₂, 2 H, Zuordnung nicht möglich).

MS [EI, m/z(%): 296 [M⁺, 86], 239 [M⁺-^tBu, 58], 207 [M⁺-^tBu-S, 74], 183 [M⁺-2^tBu, 100], 151 [M⁺-2^tBu-2 S, 20], 57 [^tBu, 30].

Synthese von cis-1,3-Di-tert-butyl-1,3-dioxo-1,3-diphosphorinan **20**

0.90 g (3.9 mmol) 1,3-Di-tert-butyl-1,3-diphosphorinan **2** werden in 30 ml Dichlormethan vorgelegt und unter Eisbadkühlung tropfenweise mit 2.0 g (Überschuß) 35%iger Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Anschließend wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Man erhält 0.78 g (2.9 mmol, 44.3%) *cis*-1,3-Di-tert-butyl-1,3-dioxo-1,3-diphosphorinan **20**.

***cis*-1,3-Di-tert-butyl-1,3-dioxo-1,3-diphosphorinan** **20**

Summenformel: $C_{12}H_{26}P_2O_2$

Molekulargewicht: 264.285 g/mol.

Schmelzpunkt: 176° C (Zersetzung).

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 50.4$ (s).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 13.9$ (t, $CH_2-CH_2-CH_2$, $^2J_{CP} = 6.1$ Hz), 18.1 (t, P- CH_2 -P, $^1J_{CP} = 42.8$ Hz), 22.9 („qui“, P- CH_2-CH_2 , $^1J_{CP} + ^3J_{CP} = 64.7$ Hz), 23.9 (s, C(CH_3)₃), 33.0 („qui“, C(CH_3)₃, $^1J_{CP} + ^3J_{CP} = 72.8$ Hz).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.13$ (d, C(CH_3)₃, 18 H, $^3J_{HP} = 15.5$ Hz), 1.40-1.62 (m, $CH_2-CH_2-CH_2$, 2 H, Zuordnung nicht möglich), 1.76 („q“, P- CH_2 -P, 1 H, $^2J_{HH} = 14.1$ Hz, $^2J_{HP} = 6.0$ Hz), 1.95-2.45 (m, $CH_2-CH_2-CH_2$, 2 H, Zuordnung nicht möglich), 2.27 („q“, P- CH_2 -P, 1 H, $^2J_{HH} = 14.1$ Hz, $^2J_{HP}$ nicht aufgelöst), 2.59-2.84 (m, $CH_2-CH_2-CH_2$, 2 H, Zuordnung nicht möglich).

4.2.6 Versuche zum Komplexierungsverhalten von cis-1,3-Di-tert-butyl-1,3-diphosphorinan **2***(cis-1,3-Di-tert-butyl-1,3-diphosphorinan-P)pentacarbonylchrom(0)* **21**

Es werden 2.20 g (10 mmol) Chromhexacarbonyl in 300 ml Tetrahydrofuran gelöst und 42 Minuten mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Zu dieser Lösung tropft man bei RT 0.93 g (4 mmol) *cis*-1,3-Di-tert-butyl-1,3-diphosphorinan **2**, gelöst in 5 ml Tetrahydrofuran, und läßt ca. 24 Stunden unter den gegebenen Bedingungen rühren.

Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und vom unlöslichen Chromhexacarbonyl abfiltriert.

Anschließende chromatographische Aufreinigung an Kieselgel mit einem 1:1 Gemisch aus Toluol / Petroleumbenzin (34/40) liefert das (*cis*-1,3-Di-tert-butyl-1,3-diphos-

phorinan-*P*)pentacarbonylchrom(0) **21** ($r_f = 0.78$) und als Nebenprodukt (*cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan- κ^2P,P')-tetracarbonylchrom(0) **22** ($r_f = 0.50$).

(*cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan-*P*)pentacarbonylchrom(0) 21

Summenformel:	$C_{17}H_{26}O_5CrP_2$
Molekulargewicht:	424.334 g/mol.
^{31}P -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 47.2$ (d, P_{Cr} , $^2J_{P_{Cr}P} = 32.4$ Hz), -19.4 (d, $^2J_{PP_{Cr}} = 32.4$ Hz).
1H -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 1.03$ (d, P-C(CH_3) $_3$, 9 H, $^3J_{HP} = 12.1$ Hz), 1.20 (d, P_{Cr} -C(CH_3) $_3$, 9 H, $^3J_{HP} = 14.1$ Hz), 1.60 - 1.90 (m, 6 H, Zuordnung nicht möglich), 2.10 - 2.35 (m, 2 H, Zuordnung nicht möglich).

(*cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan-*P*)pentacarbonylmolybdän(0) 23

Man löst 1.06 g (4 mmol) Molybdänhexacarbonyl in 300 ml Tetrahydrofuran und bestrahlt 50 Minuten mit einer Hg-Hochdrucklampe. Anschließend werden 0.93 g (4 mmol) *cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan 2, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, langsam zutropft. Es wird 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der ölige braune Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und vom unlöslichen Molybdänhexacarbonyl filtriert. Es gibt keinen ^{31}P -NMR-spektroskopisch keinen Hinweis auf das Entstehen der Verbindung 23.

Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel mit Toluol und austrühren mit 10 ml Diethylether ergibt einen hellbraunen Feststoff, der im ^{31}P -NMR-Spektrum die gleiche chemische Verschiebung wie die Chelatverbindung 24 aufweist ($\delta_p = 25.2$). Dieser Befund wird durch das Massenspektrum (Molekülion $m/z = 440$) und das IR-Spektrum verifiziert.

***cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan- κ^2P,P')tetracarbonylmetall(0)-Verbindungen (Chrom 22, Molybdän 24, Wolfram 25)**

4 mmol (2.2.1-Bicycloheptadien)tetracarbonylmetall(0)-Verbindung (1.20 g Chrom-, 1.02 g Molybdän- bzw. 1.55 g Wolframverbindung), jeweils gelöst in 100 ml Toluol, werden unter Lichtausschluß und Rühren bei Raumtemperatur mit 0.93 g (4 mmol) *cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan 2, gelöst in 1 ml Toluol, tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wird 13 Stunden (Chrom) bzw. 3.5 Stunden (Molybdän und Wolfram) unter gleichbleibenden Bedingungen gerührt und anschließend über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit, der verbleibende Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel mit Toluol/PE 30/40 (1:1) chromatographiert. Zuerst eluieren jeweils nicht umgesetzte Carbonylverbindungen und anschließend die Komplexe als farbige Fraktionen.

Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Trocknung im Vakuum verbleiben 0.10 g (0.25 mmol, 6.3%) 22 als gelber Feststoff, 0.24 g (0.55 mmol, 13.8%) 24 als farbloser Feststoff und 0.13 g (0.25 mmol, 6.2%) 25 als ebenfalls farbloser Feststoff.

Der Chrom-Komplex **22** kristallisiert durch flüssig-flüssig Diffusion von Petroleumbenzin (30/40) in eine Toluollösung bei -20°C und liefert für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle.

(*cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan- κ^2P,P)tetracarbonylchrom(0) **22**

Summenformel:	$C_{16}H_{26}CrO_4P_2$						
Molekulargewicht:	396.324 g/mol.						
Schmelzpunkt:	175° C.						
^{31}P -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 44.5$ (s).						
^{13}C -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 20.75$ (s, $CH_2-CH_2-CH_2$), 21.68 (t, P- CH_2-P , $^1J_{CP} = 6.8$ Hz), 25.59 („t“, $C(CH_3)_3$, $^2J_{CP} + ^4J_{CP} = 5.6$ Hz), 32.88 („t“, P- CH_2-CH_2 , $^1J_{CP} + ^3J_{CP} = 19.0$ Hz), 36.09 („t“, $C(CH_3)_3$, $^1J_{CP} + ^3J_{CP} = 20.4$ Hz), 216.01, 216.17 (CO, Zuordnung nicht möglich).						
1H -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 1.16$ („t“, $C(CH_3)_3$, 18 H, $^3J_{HP} + ^5J_{HP} = 15.5$ Hz), 1.70-1.84 (m, $CH_2-CH_2-CH_2$, 4 H, Zuordnung nicht möglich), 1.96 („q“, P- CH_2-P , 1 H, $^2J_{HH} = 10.4$ Hz, $^2J_{HP} = 7.6$ Hz), 2.30-2.70 (m, $CH_2-CH_2-CH_2$, 2 H, Zuordnung nicht möglich), 2.54 („q“, P- CH_2-P , 1 H, $^2J_{HH} = 10.4$ Hz, $^2J_{HP}$ nicht aufgelöst).						
Elementaranalyse	<table> <thead> <tr> <th>Berechnet (%)</th> <th>Gefunden (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H: 6.61</td> <td>H: 6.76</td> </tr> <tr> <td>C: 48.49%</td> <td>C: 48.49</td> </tr> </tbody> </table>	Berechnet (%)	Gefunden (%)	H: 6.61	H: 6.76	C: 48.49%	C: 48.49
Berechnet (%)	Gefunden (%)						
H: 6.61	H: 6.76						
C: 48.49%	C: 48.49						
IR-(KBr, cm^{-1}):	$\nu_{CO} = 1991.9$ (vs), $\nu_{CO} = 1895.7$ (vs, br), $\nu_{CO} = 1854.1$ (vs, br).						

(*cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphorinan- κ^2P,P)tetracarbonylmolybdän(0) **24**

Summenformel:	$C_{16}H_{26}O_4MoP_2$
Molekulargewicht:	440.27 g/mol.
Schmelzpunkt:	171° C (Zersetzung).
^{31}P -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 25.2$ (s).
^{13}C -NMR ($CDCl_3$):	$\delta = 21.9$ (t, P- CH_2-P , $^1J_{CP} = 6.6$ Hz), 22.1 (s, $CH_2-CH_2-CH_2$), 25.7 („t“, $C(CH_3)_3$, $^2J_{CP} + ^4J_{CP} = 7.1$ Hz), 31.1 („t“, P- CH_2-CH_2 , $^1J_{CP} + ^3J_{CP} = 18.6$ Hz), 36.2 („t“, $C(CH_3)_3$, $^1J_{CP} + ^3J_{CP} = 21.7$ Hz), 213.1 (t, <i>ax.</i> -CO, $^2J_{CP} = 8.2$ Hz), 213.8 (t, <i>ax.</i> -CO, $^2J_{CP} = 9.0$ Hz), 220.2 (t, <i>äq.</i> -CO, $^2J_{CP} + ^4J_{CP} = 14.1$ Hz).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13$ („t“, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 18 H, $^3J_{\text{HP}} + ^5J_{\text{HP}} = 15.7$ Hz), 1.55-1.80 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, 4 H, Zuordnung nicht möglich), 2.13 („q“, $\text{P-CH}_2\text{-P}$, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 7.2$ Hz), 2.54 („q“, $\text{P-CH}_2\text{-P}$, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{HP}}$ nicht aufgelöst), 2.32-2.65 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, 2 H, Zuordnung nicht möglich).

IR-(KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{CO}} = 2005.5$ (vs), $\nu_{\text{CO}} = 1991.7$ (s), $\nu_{\text{CO}} = 1859.1$ (vs, br).

(*cis*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosporinan- $\kappa^2\text{P,P}$)tetracarbonylwolfram(0) 25

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{P}_2\text{W}$

Molekulargewicht: 528.17 g/mol.

Schmelzpunkt: 185°C (Zersetzung).

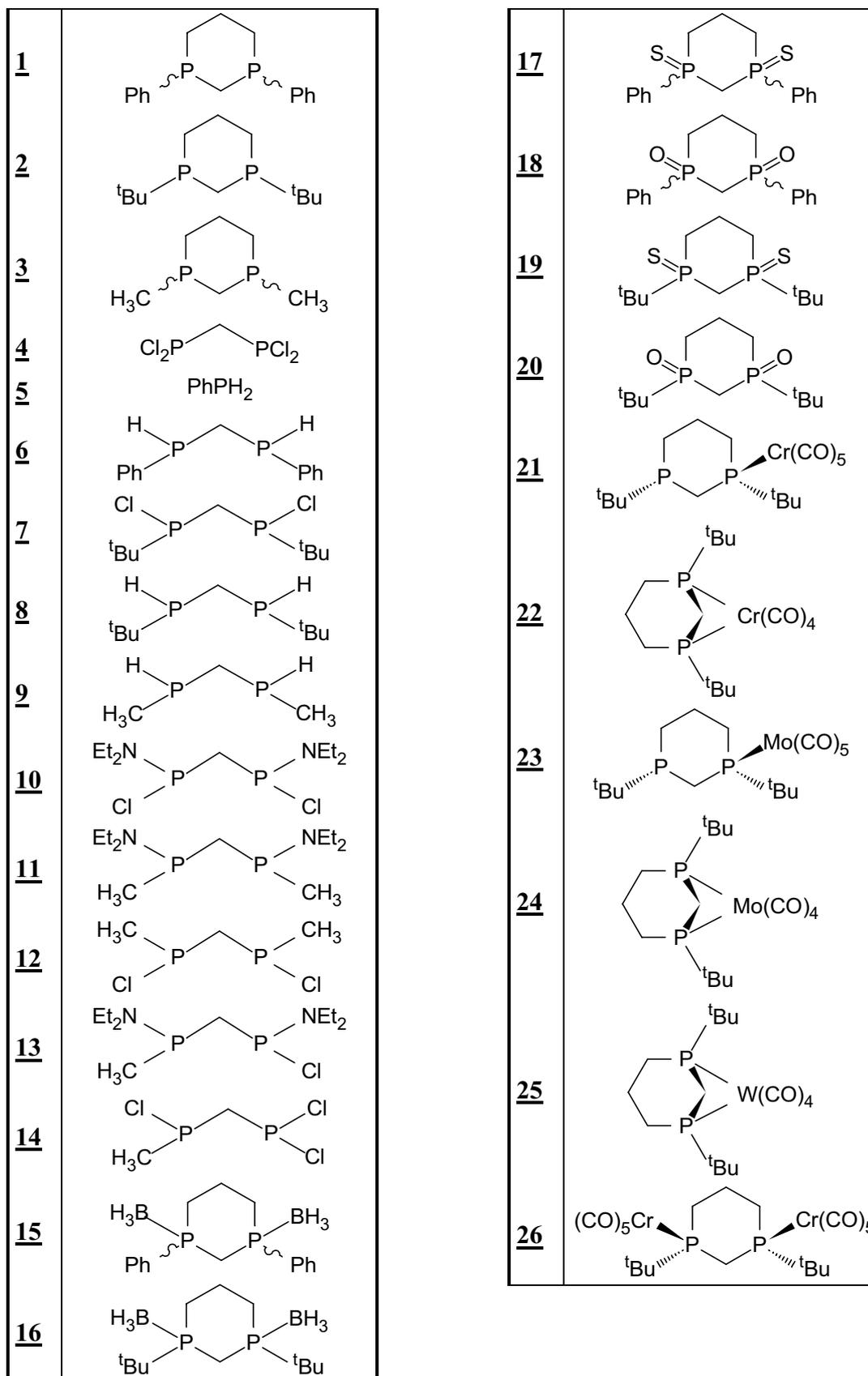
$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.2$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 92.6$ Hz).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13$ („t“, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 18 H, $^3J_{\text{HP}} + ^5J_{\text{HP}} = 16.0$ Hz), 1.70-1.87 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, 4 H, Zuordnung nicht möglich), 2.30-2.77 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, 2 H, Zuordnung nicht möglich), 2.69 („q“, $\text{P-CH}_2\text{-P}$, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz), 3.13 („q“, $\text{P-CH}_2\text{-P}$, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 7.4$ Hz).

IR-(KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{CO}} = 2000.6$ (vs), $\nu_{\text{CO}} = 1887.1$ (s), $\nu_{\text{CO}} = 1853.1$ (vs).

5 Anhang

5.1 Liste der nummerierten Verbindungen



5.2 Liste der verwendeten Abkürzungen

<u>XX</u>	Nummer einer Verbindung
[XX]	Referenznummer
äq.	äquatorial
ax.	axial
Ber.	Berechnet
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Gef.	Gefunden
IR	Infrarotspektrum
λ^n -P	Anzahl n der vom Phosphor ausgehenden Bindungen
[M ⁺]	Molekülion
MS	Massenspektrum
m/z	Verhältnis Massenzahl/Ladungszahl
pm	Pikometer (10^{-12} m)
r_f	Relative Wanderungsgeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
L	beliebiger Ligand
M	beliebiges Metallzentrum
Me	Methyl
PE(X)	Petroleumbenzin (Siedebereich in °C)
Ph	Phenyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
R	organischer Rest
THF	Tetrahydrofuran
Tms	Trimethylsilan

br	breit (broad)	(m)	mittel (medium)
<i>o-</i>	<i>ortho</i>	(s)	stark (strong)
<i>m-</i>	<i>meta</i>	(sh)	Schulter (shoulder)
<i>p-</i>	<i>para</i>	(vs)	sehr stark (very strong)
ν	Wellenzahl (cm^{-1})		
d	Dublett		
„d“	pseudo-Dublett		
δ	chemische Verschiebung in ppm (parts per million)		
${}^nJ_{XY}$	Kopplungskonstante der Kerne X und Y über n Bindungen		
m	Multipllett		
NMR	Nuclear Magnetic Resonance		
„q“	pseudo-Quartett		
qd	Quartett von Dubletts		
„qui“	pseudo-Quintett		
rel. Int.	relative Intensitäten		
t	Triplett		
„t“	pseudo-Triplett		
s	Singulett		

5.3 Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerungen

Tabelle 9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 22

Summenformel	$C_{19.50}H_{30}CrO_4P_2$
Molmasse	442.38
Temperatur	143(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	a: = 930.9(2) pm, $\alpha = 90^\circ$ b: = 1795.3(3) pm, $\beta = 96.06(3)^\circ$ c: = 1370.7(3) pm, $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	2.2780(8) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte	1.290 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.663 mm ⁻¹
F(000)	932
Kristallgröße	0.60 x 0.50 x 0.45 mm
Gemessener θ -Bereich	3.01 bis 25.03°
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 21, -16 \leq l \leq 16$
Anzahl der gemessenen Reflexe	8027
Unabhängige Reflexe	4018 ($R_{\text{int}} = 0.0256$)
Absorptionskorrektur	Psi-scans
Max. und min. Transmission	0.761 und 0.717
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4018 / 2 / 224
Goodness-of-Fit an F^2	1.019
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0476, wR2 = 0.1076$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0627, wR2 = 0.1177$
Größtes Maximum und Minimum	407 und -475 e.nm ⁻³

5.4 Literaturverzeichnis

- [1] ISSLEIB, K., *Wiss. Z. Univ. Halle XXVIII, H. 5*, **1979**, 51-67.
- [2] ELSCHENBROICH C., *Organometallchemie: Eine kurze Einführung*, B. G. Teubner Stuttgart, **1993**, 183 f..
- [3] BROOKS P J., GALLAGHER M. J., SARROFF A., BOWYER M., *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **44**, **1989**, 235-247.
- [4] SCHMIDBAUR H., SCHNATTERER S., *Chem. Ber.* **119**, **1986**, 2832-2842.
- [5] CRITCHFIELD M. M., DUNGAN C. H., LETCHER J. H., MARK V., VAN WAZER J. R., *Topics in Phosphorus Chemistry Vol. 5: P-31 Nuclear Magnetic Resonance*.
- [6] PRISHCHENKO, A. A., NOVIKOVA, Z. S., LUTSENKO, I. F., *Zh. Obshch. Khim.* Vol. **47**, **1977**, 2689-2698.
- [7] FILD M., HEINZE J., KRÜGER W., *Chem. Ztg.* **101**, **1977**, 259.
- [8] HIETKAMP S, SOMMER H., STELZER O., *Chem. Ber.* **117**, **1984**, 3400-3413.
- [9] GOL F., HASSELKUB G., KNÜPPEL P. C., STELZER O., *Z. Naturforsch.* **43 b**, **1988**, 31-44.
- [10] LANGHANS K. P., STELZER O., *Chem. Ber.* **120**, **1987**, 1707-1712.
- [11] KRAWIETZ D., *Dissertation*, TU Braunschweig, **1996**.
- [12] TAYLOR R. C., COLODNY P., WALTERS D. B., *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* **3**, **1973**, 173.
- [13] FRITZSCHE H., HASSERODT U., KORTE F., *Chem. Ber.* **98**, **1965**, 1681-1687.
- [14] FRITZSCHE H., HASSERODT U., KORTE F., *Chem. Ber.* **97**, **1964**, 1988-1993.
- [15] HIETKAMP S., SOMMER H., STELZER O., *Inorg. Synthesis* **25**, **1989**, 120-122.
- [16] LEHMKUHL H., SCHÄFER R., *Tetrahedron Letters* **21**, **1966**, 2315-2320.
- [17] ORT M., MOTTUS E. H., *J. Organomet. Chem.* **50**, **1973**, 47-52.
- [18] KARSCH H. H., *Z. Naturforsch.* **38b**, **1983**, 1027.
- [19] NOVIKOVA Z. S., PRISHCHENKO A. A., LUTSENKO I. F., *Zh. Obshch. Khim.* Vol. **49**, **1979**, 471-472.
- [20] ADEL T., BITTERER F., FISCHER J., ROTHE J., STELZER O., SHELDRIK W. S., *Chem. Ber.* **125**, **1992**, 1999-2006.
- [21] NOVIKOVA Z. S., PRISHCHENKO A. A., LUTSENKO I. F., *Zh. Obshch. Khim.* Vol. **49**, **1979**, 712-713.

-
- [22] Fluka Chemika-BioChemika Analytika-Katalog, **1995/96**, 1517.
- [23] GÜNTHER H., *NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**.
- [24] JUGE S., STEPHAN M., LAFFITTE J. A., GENET J. P., *Tetrahedron Lett.* 34, **1990**, 6357
- [25] APPEL R., WESTERHAUS A.; *Angew. Chem.* 92, **1980**, 578
- [26] FILD M., HANDKE W., SHELDRIK W. S., *Z. Naturforsch.* 35b, **1980**, 838-842
- [27] GRIM S. O., MITCHELL J. D., *Inorg. Chem. Vol. 16, No. 7*, **1977**, 1770 ff.
- [28] GRIM S. O., BARTH R. C., DEL GAUDIO J., *Inorg. Chem. Vol. 16*, **1977**, 1776-1779
- [29] KOBER F., *Grundlagen der Komplexchemie*, Verlag Salle und Sauerländer Frankfurt, **1979**
- [30] BUCOURT R., HAINNAUT D., *Bull. Chim. Soc. Fr.*, **1965**, 1366
- [31] ALLEN F. H., KENNARD O., WATSON D. G., BRAMMER L., ORPEN A. G., TAYLOR R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, S1
- [32] AUTORENKOLLEKTIV, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 17, **1988**, 495 ff..
- [33] NEUMANN W. P., *Synthesis*, **1987**, 665
- [34] BENNETT M. A., PRATT L., WILKINSON G., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2037
- [35] KING R. B., FRONZAGLIA A., *Inorg. Chem. Vol. 5, No. 11*, **1966**

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt, und alle verwendeten Hilfsmittel angegeben zu haben.

Braunschweig, 12.12.02

Michael Lorms